

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 765**

51 Int. Cl.:

H01M 4/12 (2006.01)

H01M 12/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.04.2009 E 09751078 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2277216**

54 Título: **Celda eletroquímica, y particularmente una celda con combustible electrodepositado**

30 Prioridad:

19.05.2008 US 54364
05.08.2008 US 86241

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.02.2014

73 Titular/es:

**ARIZONA BOARD OF REGENTS, ACTING FOR
AND ON BEHALF OF ARIZONA STATE
UNIVERSITY (100.0%)
The Brickyard 699 S. Mill Avenue
Tempe, AZ 85281, US**

72 Inventor/es:

**FRIESEN, CODY, A. y
HAYES, JOEL, R.**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 444 765 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Celda eletroquímica, y particularmente una celda con combustible electrodepositado

5 CAMPO

La presente solicitud se relaciona con una celda electroquímica para generar energía, y más particularmente una celda que usa combustible electrodepositado.

10 ANTECEDENTES

15 Las celdas electroquímicas que usan metal como el combustible son conocidas. Los ejemplos de tales dispositivos se conocen, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos núms. 7,276,309;6,942,105; 6,911,274 y 6,787,260, las que se incorporan en la presente descripción en su totalidad. Una pequeña lista de desventajas de estas modalidades previas incluye: la acumulación de productos de reacción precipitados en el espacio anódico y en el espacio catódico, los asuntos relacionados con la alimentación del combustible de partículas sólidas, la lenta velocidad de oxidación neta del combustible debido al incremento de la concentración del combustible oxidado en el área adyacente al combustible aún no oxidado.

20 También se conocen las celdas o baterías de metal-aire que no usan partículas. Una celda de metal-aire comprende típicamente un ánodo del cual el combustible de metal se oxida, un cátodo respirante de aire en el que el oxígeno del aire ambiente se reduce, y un electrolito para soportar las reacciones de los iones oxidados/reducidos.

25 La presente solicitud también se esfuerza por proporcionar una manera eficaz y mejorada de cargar o recargar la celda, que puede ser usada con cualquier tipo de celda en la que se electrodeposita el combustible

El documento US5458988 describe una celda zinc-aire prismática que comprende un contenedor prismático, un cátodo de aire y un conjunto de ánodo.

30 RESUMEN

La invención de acuerdo con la reivindicación 1 proporciona un método para cargar una celda electroquímica. La celda comprende un primer electrodo que comprende una serie de cuerpos de electrodos permeables dispuestos en relación espaciada, y un segundo electrodo separado del primer electrodo. Un electrodo de carga está separado del primer electrodo. El electrodo de carga se selecciona del grupo que consiste en (a) el segundo electrodo y (b) un tercer electrodo. Un medio iónicamente conductor comunica los electrodos y comprende iones de combustible reducibles.

El método comprende:

40 i. aplicar una corriente eléctrica entre el electrodo de carga y al menos uno de los cuerpos de electrodo permeables con la carga del electrodo funcionando como un ánodo y al menos un cuerpo de electrodos permeable funcionando como un cátodo, de tal manera que los iones de combustible reducibles se reducen y electrodepositan como combustible en forma oxidable en al menos un cuerpo de electrodos permeable;

45 ii. dicha electrodeposición provoca el crecimiento del combustible entre los cuerpos de electrodo permeables de manera que el combustible electrodepositado establece una conexión eléctrica entre los cuerpos de electrodo permeables; y

iii. eliminar la corriente eléctrica para interrumpir la carga.

50 En una modalidad no limitativa, los cuerpos de electrodos pueden estar acoplados en paralelo uno con el otro y la carga. Por lo menos un aislador de corriente puede ser conectado entre el cuerpo del electrodo terminal y los otros cuerpos de electrodo y la carga. El al menos un aislador de corriente impide la conducción a los otros órganos de electrodo de la corriente eléctrica aplicada al cuerpo electrodo terminal durante la carga. Además, el al menos un aislador de corriente permite la conducción de la corriente eléctrica desde el cuerpo del electrodo terminal para la carga cuando se usa la celda electroquímica.

55 Otros aspectos de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, los dibujos que se acompañan, y las reivindicaciones adjuntas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una vista en perspectiva, en despiece de una modalidad de un sistema de celda electroquímica que incluye cuatro celdas electroquímicas;

La Figura 2 es una vista superior del sistema de celda electroquímica de la Figura 1;

La Figura 3 es una vista seccional transversal del sistema de celda electroquímica de la Figura 2, tomada a lo largo de la línea III-III;

La Figura 4 es una vista seccional transversal del sistema de celda electroquímica de la Figura 2, tomada a lo largo de la línea IV-IV;

La Figura 5 es una vista de fondo del sistema de celda electroquímica de la Figura 1;

La Figura 6 es una vista superior de la base inferior de la Figura 5;

La Figura 7 es una vista en sección transversal de la base inferior de la Figura 6, tomada a lo largo de la línea VII-VII;

La Figura 8 es una vista en perspectiva, en despiece de un soporte de ánodo y una pluralidad de ánodos del sistema de celda electroquímica de la Figura 1;

La Figura 9 es una vista superior del soporte de ánodo de la Figura 8;

La Figura 10 es una vista inferior en perspectiva del soporte de ánodo de la Figura 8;

La Figura 11 es una vista de fondo de un distribuidor del sistema de celda electroquímica de la Figura 1;

La Figura 12 es una vista de fondo de un recubrimiento del sistema de celda electroquímica de la Figura 1;

La Figura 13 es una vista esquemática de los flujos dentro de las celdas electroquímicas de la Figura 1;

La Figura 14 es una vista esquemática de una celda electroquímica con una pila de cuerpos de electrodo permeables para la recarga durante su operación de generación de corriente;

La Figura 15 es una vista esquemática de la celda de la Figura 14 durante su operación de carga;

La Figura 16 es una vista esquemática aislada de los cuerpos de electrodo y del crecimiento del combustible electrodepositado encima;

La Figura 17 muestra la progresión del crecimiento en la Figura 16;

La Figura 18 muestra la progresión continuada del crecimiento en las Figuras 16 y 17;

La Figura 19 es una vista esquemática similar a la Figura 16, pero mostrando una modalidad alternativa; y

La Figura 20 muestra una vista esquemática similar a la Figura 16, pero mostrando aún otra modalidad alternativa.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Los principios de la presente invención pueden ser generalmente aplicados a cualquier celda electroquímica en que un combustible, tal como un combustible metálico, se electrodeposita sobre el ánodo. Tales celdas pueden incluir baterías, tal como baterías de metal - aire, por ejemplo. Las figuras ilustran modalidades de varios aspectos de las invenciones reivindicadas. Estas modalidades no pretende ser de ninguna manera limitativas, y se muestran sólo como ejemplos para facilitar la comprensión de los principios de las invenciones reivindicadas.

Por ejemplo, un ejemplo no limitativa de una celda electroquímica con la cual los principios de la presente invención puede usarse se muestra en la sol. provisional de Estados Unidos con núm. de serie 61/136,330, presentada el 28 de agosto de 2008, la totalidad de la cual se incorpora en la presente como referencia.

Las Figuras 1-4 ilustran otro ejemplo de un sistema de celda electroquímica, generalmente indicado con 1, de acuerdo con las modalidades de la presente invención. Como se ilustra y describe más abajo, el sistema de celda electroquímica 1

incluye una pluralidad de celdas electroquímicas 10, y dos de las celdas electroquímicas 10 se muestran más claramente en sección transversal en la Figura 4. Aunque en esta modalidad se ilustra un total de cuatro celdas electroquímicas, se pueden incluir más o menos celdas electroquímicas en el sistema. Claramente, en algunas aplicaciones, un arreglo bidimensional grande de celdas electroquímicas en paralelo pueden crearse para proporcionar salida aumentada de energía. En otras modalidades, las celdas pueden estar en serie. La modalidad ilustrada no pretende ser limitativa de ninguna manera y no es más que un ejemplo.

Como se discute con más detalle más abajo, cada celda electroquímica 10 tiene un cátodo 12 y un ánodo 14 (dos ánodos se muestran en la Figura 1, cada uno representando una de las celdas electroquímicas 10). Como se utiliza en la presente, el ánodo 14 es donde el combustible del sistema se oxida. Como se discute con más detalles más abajo, el ánodo 14 consta del combustible en la forma de combustible sólido electrodepositado sobre un cuerpo de electrodos electroconductor, pero que generalmente puede ser referido como ánodo, aun cuando el combustible no se encuentre presente. El sistema de celda electroquímica 1 puede incluir además una entrada 16, y una entrada del oxidante 18, que permite que el oxidante entre al sistema. En algunas modalidades, la celda puede ser una batería en que el combustible se encuentra auto-contenido, tal como una batería metal-aire, y así no se requiere conectar la entrada a una fuente de combustible separada. Igualmente, el oxidante también puede estar auto-contenido.

El sistema de celda electroquímica 1 incluye una base inferior 20 que está configurado para soportar los componentes del sistema de celda electroquímica 1 descrito en la presente descripción. Para propósitos descriptivos, el sistema de celda electroquímica 1 se ilustra y describe teniendo una orientación en que la base inferior 20 se localiza en el "fondo" del sistema 1, pero debe entenderse que el sistema 1 puede orientarse en cualquier sentido. Así, se establece cualquier referencia direccional con respecto a la orientación como se muestra en los dibujos, y sin la intención de limitar una modalidad de trabajo a ninguna orientación en particular. Como se discute con más detalle más abajo, el cátodo 12 para cada celda electroquímica es un solo cátodo que está soportado por la base inferior 20. La base inferior 20 define una abertura 22 para cada celda electroquímica 10, y cada abertura se configura para ser la entrada del oxidante 18 para la celda electroquímica respectiva, como se discute con más detalle más abajo. Como se muestra en la Figura 1, una junta 24 está situada entre la base inferior 20 y el cátodo 12 con el fin de proporcionar un sello entre el cátodo 12 y la base inferior 20. La junta 24 está configurada para evitar sustancialmente que cualquier fluido, tal como un electrolito, se escape del sistema.

En otras modalidades, el cátodo para cada celda puede ser proporcionado por cátodos más pequeños, separados, y cátodos individuales en lugar de un "solo cátodo" más grande. Así, el uso de un solo cátodo no pretende ser limitativa.

La base inferior 20 se configura además para recibir un soporte de ánodo 26 que se construye y ordena para soportar el electrodo ánodo 14 (y en la modalidad ilustrada se proporcionan cuatro ánodos). El soporte de ánodo 26 se discutirá con más detalle más abajo. El ánodo 14 puede ser retenido en el soporte de ánodo 26 por un elemento de retención 28, tal como un clip, aunque cualquier dispositivo de sujeción adecuado puede usarse. La base inferior 20 y el soporte de ánodo 26 se configuran de forma tal que sus respectivas superficies superiores son coplanares, es decir, residen en el mismo plano una vez ensamblado el sistema. Como se ilustra más aún en la Figura 1, la celda electroquímica 10 incluye una junta 30 que se extiende a través del soporte de ánodo 26 y la base inferior 20.

Un miembro de transición 32 se dispone encima de la junta 30, y otra junta 34 se dispone encima del miembro de transición 32. El miembro de transición 32 se discute con más detalle más abajo. Un distribuidor 36 se encuentra en contacto con la junta 34 en el lado opuesto al miembro de transición 32. El distribuidor 36 incluye la entrada 16 y la salida 38.

Como una opción, se puede conectar la salida 38 a un sistema que pueda ser usado para separar el subproducto de las reacciones electroquímicas del sistema de celda electroquímica 1 del electrolito, aunque no es necesario separar el subproducto del electrolito para ser reusado o recirculado. Se puede separar el subproducto del electrolito para prevenir la obstrucción de la celda en algunas modalidades, pero no es necesario. Opcionalmente, el subproducto separado se puede reintroducir en el electrolito para la reducción sobre el ánodo durante la recarga. En otras modalidades, el subproducto puede permanecer en solución o como un precipitado en el electrolito dentro de la celda, lo que se puede usar para la reducción sobre el ánodo para la recarga de la celda. En tales modalidades, se puede conectar la entrada 16 y la salida 38 a una bomba de circulación para generar un flujo de electrolito recirculante sin la separación del subproducto.

Todo el conjunto se puede fijar a una pluralidad de aceleradores (no mostrados) que pueden insertarse en los orificios alineados 40 proporcionados en varias estructuras, o con cualquier otra mordaza adecuada de forma que las juntas 24, 30, 34 sellen juntos los distintos componentes del sistema de celda electroquímica 1 para prevenir sustancialmente que los fluidos se escapen fuera del sistema de celda electroquímica 1. Aunque el sistema en su conjunto se ha ilustrado con una forma rectangular, se puede usar cualquier forma y configuración convenientes y la configuración ilustrada no es limitativa.

La base inferior 20 se muestra con mayor detalle en las Figuras 5-7. Como se indicó anteriormente, la base inferior 20 está configurada para soportar el cátodo 12. Más específicamente, la base inferior 20 incluye una cavidad 42 que proporciona una superficie de soporte 44 que está configurada para soportar el cátodo 12. Las aberturas 22 discutidas anteriormente se extienden todo el camino a través de la base inferior 20. Los nervios 46 que separan las aberturas 22 también definen parcialmente la superficie de soporte 44 y se configuran para soportar una porción central del cátodo 12. Así, el cátodo 12 se dispone en la cavidad 42 y acoplado a la superficie de soporte 44 (y la junta 24 descrita anteriormente) de forma que el cátodo 12 queda expuesto a través de las cuatro "ventanas" 22 definidas por los nervios 46. Esta configuración permite que se use un solo cátodo 12 simultáneamente por las cuatro celdas electroquímicas 10, como se discute con más detalle más abajo. La base inferior 20 también puede incluir aberturas roscadas 48 que se configuran para recibir los aceleradores que se usan para amordazar junto el sistema de celda electroquímica 1 como un todo. La base inferior 20 puede fabricarse de cualquier material no conductor adecuado, tal como plástico.

El cátodo 12 generalmente comprende un cuerpo poroso recubierto en el lado externo por una capa permeable a gas a través del que puede difundir un oxidante, pero que no puede atravesar el electrolito. Es decir, la capa es permeable a los gases, pero no permeable por el electrolito (es decir, que es permeable a los gases pero no permeable a los líquidos). Como una opción, el cuerpo poroso también puede estar recubierto en el lado interno por una capa permeable a líquidos a través de la que puede pasar el electrolito de forma que el electrolito pueda contactar el cuerpo poroso. El cuerpo poroso del cátodo 12 tiene un gran área de superficie y comprende un material catalizador que tiene una alta actividad para una reacción de reducción del oxidante. En la modalidad ilustrada, el cátodo 12 tiene una configuración sustancialmente plana. Como se ilustra en la Figura 1, el cátodo 12 también tiene una configuración rectangular, más específicamente cuadrada. Esta configuración ilustrada, sin embargo, no es limitativa, y el cátodo 12 podría tener cualquier otra forma o configuración distinta de la ilustrada, cualquier puede tener cualquier composición de los materiales.

El cátodo puede ser un cátodo pasivo o un cátodo "respirante" que se expone pasivamente, tales como las ventanas o aberturas 22, a la fuente oxidante (típicamente el oxígeno presente en el aire del ambiente) y absorbe el oxidante para el consumo en las reacciones de la celda electroquímica. Es decir, el oxidante, típicamente oxígeno, se permeará del aire del ambiente al cátodo 12. Por lo tanto, el oxidante no necesita ser activamente bombeado o de otra manera dirigido hacia el cátodo, como por ejemplo a través de una entrada. Cualquier parte del cátodo 12 por el que el oxidante se absorbe o de cualquier manera permea o contacta el cátodo 12 se puede referir genéricamente como una "entrada". El término entrada generalmente puede comprender todas las formas de suministrar el oxidante al cátodo (y que el término se puede usar similarmente como referencia a cualquier forma de suministro de combustible al ánodo). En las modalidades ilustradas, las aberturas 22 en la base inferior 20 definen las entradas 18 para el oxidante, ya que las aberturas permiten que el oxidante entre en contacto con el cátodo 12.

El cátodo 12 incluye un material catalizador, tal como óxido de manganeso, níquel, cobalto pirolizado, carbón activado, platino, o cualquier otro material catalizador o mezcla de materiales con alta actividad de reducción de oxígeno en el electrolito para catalizar la reducción del oxidante, que se discutirá más abajo. El cuerpo poroso del cátodo 12 puede comprender el material catalizador. En una modalidad ilustrada, y particularmente para aplicaciones portátiles, el cátodo 12 puede tener un espesor de aproximadamente 1 mm o menos, y puede tener una longitud de aproximadamente 3.7 cm y una anchura de aproximadamente 3.7 cm. Por supuesto, tales dimensiones se proporcionan como ejemplos y no se pretende que sean limitativas en modo alguno. Tales cátodos están disponibles comercialmente y por lo tanto una descripción más detallada del cátodo no se proporciona en la presente descripción.

Los detalles del soporte de ánodo 26 se muestran en las Figuras 8-10. Como se muestra en la Figura 8, cada ánodo 14 es recibido por un espacio de recepción de ánodo o cavidad 50 del soporte de ánodo 26. Como se discutirá en detalle a continuación, múltiples cuerpos de electrodos separados entre sí se utilizan para constituir cada ánodo, como se ilustra en las Figs. 14-20, por ejemplo. Similar a la superficie de soporte 44 de la base inferior 20, se proporciona una superficie de soporte 52 (mostrada en la Figura 9) en un extremo inferior del espacio de recepción del ánodo 50. La superficie de soporte 52 está configurado para soportar el ánodo 14 y evitar que el ánodo contacte con el cátodo 12 después de que el sistema de celda electroquímica 1 ha sido montado. Como se discutió anteriormente, cada ánodo 14 puede ser retenido dentro del espacio de recepción del ánodo 50 por el retenedor 28. El dispositivo de retención 28 impide que el ánodo 14 "flote" en el espacio de recepción del ánodo 50 después de que el sistema se ha llenado con electrolito. El retenedor 28 puede ser un material elástico que presiona contra el soporte de ánodo 26 en el espacio de recepción de ánodo 50 para un ajuste del tipo de interferencia. El retenedor 28 puede ser eliminado del soporte de ánodo 26 de modo que el ánodo 14 puede ser eliminado del soporte de ánodo 26, si es necesario. En otras variaciones, el(los) ánodo(s) puede(n) ser retenido(s) por cualquier medio adecuado, tal como ser retenido de una manera no desmontable.

La Figura 10 ilustra un lado inferior del soporte de ánodo 26, es decir, el lado que se enfrenta al cátodo 12. El lado inferior del soporte de ánodo 26 incluye una superficie inferior 54 que está configurada para contactar directamente con una superficie superior del cátodo 12. Como se muestra en la Figura 10, una pluralidad de rebajes 56 se proporcionan en la

- superficie inferior 54 a fin de formar los nervios 58. Los nervios 58 del soporte de ánodo 26 se alinean generalmente con los nervios 46 de la base inferior 20 después del montaje del sistema 1. Los nervios 58 sustancialmente separan las cuatro celdas electroquímicas 10 entre sí en cuatro cámaras diferentes. Los nervios 58 pueden configurarse también para evitar sustancialmente que el electrolito fluya entre las diferentes celdas electroquímicas 10. La delineación que proporcionan los nervios también permite que se pueda usar un solo cátodo 12 para las cuatro celdas electroquímicas 10 (o cualquier número que se pueda usar).
- Cada rebaje 56 en el soporte de ánodo 26 corresponde a una de las celdas electroquímicas 10, y la profundidad de cada rebaje 56 define un hueco 60 entre el ánodo 14 y el cátodo 12 cuando el sistema de celda electroquímica 1 se ensambla. El hueco 60 será típicamente un hueco esencialmente vacío para permitir el flujo de fluido desde el ánodo 14 al cátodo 12 y después de vuelta a los canales de retorno 66 (discutido más abajo). Preferentemente, el hueco 60 es esencialmente constante, pero en algunas configuraciones puede ser alterado. El flujo de fluido hacia, a través, y fuera del hueco 60 se discutirá con más detalle más abajo.
- En una modalidad, el hueco 60 entre el ánodo 14 y el cátodo 12 puede tener canales u otras características que faciliten el flujo del electrolito y del combustible oxidado (como se discute abajo), pero no posee una membrana de intercambio de protones y, en su lugar, permite el flujo del fluido del electrolito y del combustible oxidado dentro del hueco 60, como se discute abajo. Por ejemplo, el hueco 60 podría ser ocupado por un espaciador poroso, no reactivo, y no conductor que permita el flujo, tal como un espaciador que tenga una configuración tipo panal de abeja o una frita porosa. Preferentemente, el hueco 60 es un espacio abierto que permite el flujo convectivo, como se discute con mayor detalle más abajo.
- En la modalidad ilustrada, el ánodo 14 tiene una configuración sustancialmente cilíndrica. Sin embargo, no se intenta que esta configuración sea limitativa, y el ánodo pudiera tener cualquier otra forma o configuración diferente a la ilustrada. El ánodo 14 comprende los múltiples cuerpos de electrodo como se discute más abajo. Se configura cada cuerpo para permitir que el electrolito fluya a través del mismo, mientras que permita que el combustible se electrodeposite durante la recarga. Es la combinación del cuerpo o los cuerpos y las partículas de combustible capturadas lo que comprende el ánodo 14. En una modalidad, cada cuerpo puede ser un filtro de carbón hecho de fibra de carbón, de una malla fuertemente entretejida de latón, bronce, acero inoxidable, níquel, monel, y de cualquier otro material altamente conductor, o de cualquier otro material.
- Otros materiales o métodos de formación de los cuerpos de electrodo de ánodo 14 pueden ser usados. Por ejemplo, el cuerpo puede incluir canales, ranuras, orificios, poros, malla, o cualquier otras formaciones capaces de recibir partículas electrodepositadas del combustible desde el electrolito que fluye a través o sobre ella. En una modalidad, un cuerpo puede incluir uno o más tamices de latón, bronce, acero inoxidable, níquel, monel, o cualquier otro material de alta conductividad. Un cuerpo puede ser cualquier otro conductor que puede actuar como un sitio de reducción en la electrodeposición.
- Adicionalmente, para retener el ánodo 14 en su lugar, se puede usar el retenedor 28 para proveer una conexión eléctrica a una carga L a través de un conductor eléctrico 64, tal como un alambre (mostrado en la Figura 3 y representado esquemáticamente como un terminal negativo (-) en la Figura 13). El conductor eléctrico 64 se puede ubicar entre el retenedor 28 y fuera de la celda electroquímica 10 a través del miembro de transición 32, como se discute con más detalle abajo. En las modalidades donde se usa un tamiz conductor, al menos, como parte del ánodo 14, el conductor eléctrico 64 se puede conectar directamente al tamiz.
- La oxidación del combustible en el ánodo 14 proporciona iones de combustible oxidados iónicamente conducidos por el electrolito. Al retener el combustible en el cuerpo del electrodo del ánodo, se logra una fuente continua de difusión o liberación de electrones y se producen iones del combustible .
- Como se ilustra en las Figuras 8-10, cada celda electroquímica 10 tiene una pluralidad de canales de retorno 66 que rodean circunferencialmente, y extendidos paralelamente, sobre el espacio de recepción del ánodo 50 en el soporte del ánodo 26. Cada canal de retorno 66 tiene un área de sección transversal que es sustancialmente menor que el área de sección transversal del espacio de recepción del ánodo 50. Aunque se ilustran un total de dieciséis canales 66 para cada celda electroquímica 10, se pueden usar más o menos canales que posean una sección transversal conveniente. Los canales 66 se dimensionan para proporcionar un flujo de retorno positivo del electrolito conduciendo el subproducto de la reacción electroquímica desarrollada en la celda electroquímica 10 hacia la salida del electrolito y del subproducto 38. Específicamente, cada canal 66 comunica el hueco 60 con el espacio de retorno 68 que se define por el soporte de ánodo 26 y la junta 30 que sella el lado superior del soporte de ánodo 26; y este espacio de retorno 68 se comunica con la salida 38 como se discute abajo. En la modalidad ilustrada no limitativa, el espacio de retorno 68 es un espacio común compartido por las cuatro celdas electroquímicas 10 del sistema de celda electroquímica 1. Más aún, las paredes que proporcionan una extensión de los espacios de recepción del ánodo 50 para el miembro de transición 32 separan el espacio de retorno 68 de los espacios de recepción del ánodo 50 en esta región. Tal configuración permite un solo retorno fuera del sistema de

celda electroquímica 1, como se discute con mayor detalle más abajo. El soporte de ánodo 26 se fabrica preferentemente de un material no conductor, de peso ligero, tal como plástico, aunque se puede usar cualquier material conveniente.

5 También se pueden usar otras construcciones y configuraciones convenientes del soporte 26, de los canales 66 y del espacio de retorno 68 y no se considera la modalidad ilustrada como limitativa.

10 Como se ilustra en la Figura 11, el miembro de transición 32 incluye una pluralidad de puertos de suministro 70. Cada uno de los puertos 70 está configurado para ser alineado con cada espacio de recepción del ánodo 50 del soporte de ánodo 26, y, por lo tanto, con cada ánodo respectivo 14 en el montaje del sistema de celda electroquímica 1. Como se ilustra en las Figuras 4 y 11, una sección corriente arriba 72 del puerto 70 es sustancialmente cilíndrica y tiene un diámetro prácticamente constante, y una sección corriente abajo 74 del puerto 70 tiene una forma sustancialmente de cono truncado, de forma que el diámetro de la posición de mayor corriente abajo es mayor que el diámetro de la sección corriente arriba 72. El término "corriente arriba" como se usa en la presente significa una mayor cercanía a la entrada 16 que el ánodo 14, y el término "corriente abajo" se usa en la presente para referirse a una mayor cercanía al ánodo 14 que la entrada 16. Al tener la sección corriente abajo 74 del puerto 70 en el miembro de transición 32 se puede crear una caída de presión al aumentar el diámetro y el área de sección transversal a lo largo de la trayectoria del combustible y el electrolito. La creación de la caída de presión solo en la corriente arriba del ánodo 14 puede permitir un flujo más constante del electrolito y del cualquier precipitado del combustible al entrar en el ánodo 14.

20 El miembro de transición 32 también incluye un solo puerto de retorno 76 que se configura para permitir que el electrolito y los subproductos de las reacciones electroquímicas en las celdas electroquímicas 10 fluyan desde el espacio de retorno 68 en el soporte de ánodo 26 hacia la salida 38. Aunque se muestra un solo puerto de retorno 76, se sobreentiende que pueden usarse puertos adicionales para proveer vías de paso del flujo del electrolito y del subproducto fuera del espacio de retorno 68 y de los ánodos 14. Como se muestra en la Figura 11, el puerto de retorno 76 se conecta a un canal 78 que se configura para recibir un conductor eléctrico 80, p.ej., un alambre, que se puede conectar al cátodo 12 y a la carga externa L (que se representa esquemáticamente como una terminal positiva en la Figura 13). Aunque no es probable que el electrolito y los subproductos salgan del sistema de celda electroquímica 1 a través del canal 78 debido al incremento en presión que se crearía por el flujo a través del canal 78, se pueden usar sellos adecuados para prevenir el escape del electrolito y los subproductos hacia el canal 78 y fuera del sistema de celda electroquímica 1.

30 El conductor eléctrico 80 para el cátodo 12 puede ser encaminado a través del canal 78 del miembro de transición 32, dentro del puerto de retorno 76 del miembro de transición 32, a través del espacio de retorno 68 del soporte de ánodo 26, a través del soporte de ánodo 26, a través de uno de los canales 66 o a través de un canal separado 82 que se configura para el conductor eléctrico 80, a través del hueco 60, y en contacto con el cátodo 12. Por supuesto, pueden usarse otras trayectorias para conectar la carga al cátodo 12. La modalidad ilustrada no pretende ser limitativa de ninguna manera.

40 Como se muestra en la Figura 11, un canal conductor eléctrico 82 puede estar provisto para cada conductor eléctrico 64 que conecta cada ánodo 14 a la carga externa. Los canales conductores eléctricos 82 pueden ser similares en configuración al canal 78 descrito anteriormente. El conductor eléctrico 64 para cada ánodo 14 pueden ser encaminados a través del canal 82, en el puerto 70 y al retenedor 28 del ánodo 14, y proporcionar así una conexión eléctrica entre el ánodo 14 y la carga externa. Por supuesto, otros caminos pueden ser utilizados para conectar la carga al ánodo 14, y la modalidad ilustrada no pretende ser limitativa en modo alguno. Las conexiones entre el ánodo 14 y una carga L externa y el cátodo 12 y la carga L externa se ilustran esquemáticamente en la Figura 13.

45 La Figura 12 ilustra un lado inferior 84 (es decir, interna) del distribuidor 36. El lado inferior 84 incluye una pluralidad de vías de entrada 86 que están todas conectadas a la entrada 16. Las vías 86 se cierran por la superficie superior de la junta 34 que se localiza entre el distribuidor 36 y el miembro de transición 32. Cada una de las vías 86 tiene un extremo distal 88 que se conecta a uno de los puertos 70 del miembro de transición 32 cuando se ensambla el sistema de celda electroquímica 1. Como se muestra, cada vía 86 puede ser curva de manera que no hay lugar para recolectar ningún precipitado en el electrolito, es decir, no hay flujo de "puntos muertos" que puedan obstruir el flujo del electrolito y de cualquiera de las partículas de subproducto precipitadas en el transcurso del tiempo. Esto también aumenta la turbulencia en el flujo que ayuda a mantener cualquier subproducto en agitación y suspendido en el flujo. La parte inferior 84 del distribuidor 36 incluye además una vía de salida sencilla 90 que se configura para conectar el puerto de retorno 76 del miembro de transición 32 a la salida 38 del electrolito y del subproducto. Aunque la vía de salida 90 se ilustra de forma recta, puede ser curva como en las vías de entrada, aunque tal configuración generalmente no es necesaria.

50 Cada cuerpo de electrodos del ánodo 14 opcionalmente puede comunicarse con la entrada 16 para recibir el flujo del electrolito. En una modalidad, la entrada se alinea directamente con el ánodo 14. Preferentemente, la fuente de combustible y electrolito comprende una fuente sencilla con el combustible mezclado con el electrolito. Sin embargo, también se encuentra dentro del alcance de la presente invención el uso de fuentes separadas para el combustible y el electrolito y

liberarlos separadamente en la celda electroquímica 10 y mezclarlos solo corriente arriba del ánodo 14. O la celda puede operar normalmente como una batería, sin separar la fuente del combustible, o con una opción de inyectar las partículas de combustible, o con una opción de inyectar las partículas de combustible como un suplemento si un combustible adicional fuera necesario o deseado para una completa recarga. También es posible omitir cualquier fuente externa de combustible, y tener la celda a comportarse como una batería auto-contenida. Además, como se mencionó arriba, la entrada de combustible puede recibir electrolito recirculado de los canales de retorno, ante que fluyan a cualquier contenedor separado, reservorio o separador.

En una modalidad ilustrada, la entrada se encuentra en la forma de la vía 86 que se forma en el distribuidor 36 y comunica constantemente la entrada 16 al ánodo 14. Como se ha discutido anteriormente, la vía 86 está en comunicación continua con la entrada 16, así como con el puerto 70 del distribuidor para que fluya el electrolito al miembro de transición 32. Se puede usar cualesquiera conexiones, conductos, canales, o pasadizos convenientes para que el electrolito fluya al ánodo 14.

Durante el funcionamiento, ocurre la oxidación del combustible para oxidar el combustible al menos en iones de combustible oxidado que permanecen en el electrolito y los electrones para la conducción por el ánodo 14 al cátodo 12 a través de la carga externa L, que está conectada con el ánodo 14 y el cátodo 12 como se muestra en la Figura 13. La reacción de oxidación se discutirá más abajo.

La célula electroquímica 10 puede configurarse para proporcionar una diferencia de presión que crea un flujo del electrolito a través del ánodo 14, al hueco 60 y hacia el cátodo 12, radialmente hacia fuera desde el ánodo 14, y de nuevo a los canales 66 en el soporte de ánodo 26. Después, el electrolito fluye al espacio de retorno 68, a través del puerto de retorno 76 en el miembro de transición 32, y luego a través de la vía de paso 90 que se encuentra en el colector 36, y fuera de la salida del electrolito y del subproducto 38.

Dentro del hueco 60, un flujo de transporte del electrolito fluye a través hueco 60 desde el cuerpo del ánodo 62 del ánodo 14 al cátodo 12. El término "flujo de transporte" se refiere al flujo de electrolito que fluye a través del hueco, que transporta los iones de combustible oxidado fuera del ánodo 14 y hacia el cátodo 12. Así, iones se transportan convectivamente por el electrolito que fluye, más que dependiendo solamente de la conducción o difusión dentro del electrolito. En contraste, en las celdas electroquímicas con membranas de intercambio de protones, la propia membrana es un electrolito que transporta los iones de combustible oxidado por conducción. Aquí, en la modalidad ilustrada, la dirección principal del flujo de transporte es lejos del ánodo 14 al cátodo 12 y luego radialmente hacia fuera y regresa a los canales de retorno 66, en oposición al enfoque de la técnica anterior en la que dos corrientes de oxidante y de combustible están obligadas a fluir a lo largo de un camino paralelo al ánodo y el cátodo. Expuesto de manera diferente, un vector o gradiente que describa el flujo que sale del ánodo 14 estaría ante todo orientado desde un electrodo a otro (lo opuesto a estar orientado paralelamente al electrodo) y entonces ante todo orientado a los canales de retorno 66 en una dirección de retorno sustancialmente paralela pero opuesta al vector inicial y radialmente hacia fuera del flujo que abandona el ánodo 14, como se muestra en la Figura 13. Esta configuración de flujo es opcional.

Aunque el sistema de celda electroquímica 1 puede operarse pasivamente, tal como por alimentación por gravedad o por movimiento del dispositivo (*por ejemplo*, para una celda portátil, tal como en un reloj, la energía cinética del movimiento del usuario pudiera usarse para generar el flujo), en una modalidad, un generador de flujo, tal como una bomba, puede usarse para generar el flujo del electrolito. La bomba puede ser cualquier bomba adecuada, tal como una bomba piezoeléctrica, una bomba centrífuga, una bomba de engranajes, una bomba peristáltica, etc. La bomba se puede usar en varias configuraciones y en las celdas electroquímicas 10 de diversos tamaños. El generador de flujo puede tener cualquier construcción o configuración. Así, el término generador de flujo pretende abarcar ampliamente ambos mecanismos accionado activo y no accionado pasivo para generar el flujo.

Como se puede observar del la Figura 13, el flujo inicial que abandona el ánodo 14 y el flujo entrando en los canales de retorno 66 corren en sentido contrario uno a otro de una manera adyacente y superpuesta (referido como contracorriente). Preferentemente, pero no necesariamente, los canales de retorno 66 rodean periféricamente el ánodo 14 y su espacio de recepción 50 de forma que el flujo que inicialmente sale del ánodo 14 se encuentra rodeado de y dentro del flujo de retorno que fluye hacia y dentro de los canales de retorno 66. Preferentemente, pero no necesariamente, el ánodo 14 se encuentra en o se alinea con el centro de la geometría definido por los canales de retorno, proporcionando así una distribución uniforme del flujo a todos los canales de retorno 66.

Cualquiera de tales generadores eléctricos de flujo puede acoplarse opcionalmente, directa o indirectamente, al ánodo y al cátodo de forma que pueda extraer energía, así ofreciendo una celda electroquímica 1 auto-energizada. Se puede proporcionar una batería o fuente alternativa de energía para dar una energía inicial a tal generador de flujo, y se puede usar un conmutador que permita que el generador extraiga energía del ánodo y del cátodo o de la fuente alternativa de energía,

según se requiera. Un controlador puede conmutar el generador de flujo desde la fuente inicial de energía a la salida de energía de la celda electroquímica (i) a un tiempo predeterminado después que la celda electroquímica haya empezado a operar, o (ii) cuando se detecte que la salida de energía de la celda electroquímica haya alcanzado un nivel suficiente para que el generador de flujo se auto-energice.

5

El oxidante puede ser entregado al cátodo 12 por un sistema de transporte pasivo. Por ejemplo, cuando el oxígeno presente en el aire del ambiente es el oxidante, simplemente exponiendo el cátodo 12 al aire del ambiente vía las aberturas 22 puede ser suficiente para permitir la difusión/permeación del oxígeno dentro del cuerpo poroso del cátodo (y la porción donde la difusión entra en el cátodo puede ser considerada como el oxidante de entrada 18). Otros oxidantes adecuados pueden ser usados (incluyendo oxidantes líquidos u oxidantes solvatados en un electrolito) y las modalidades descritas en la presente no se limitan al uso de oxígeno como el oxidante.

10

En otras modalidades, una bomba opcional, tal como un soplador de aire, puede usarse para entregar el oxidante al cátodo 12 a presión. La fuente oxidante puede ser una fuente de oxidante contenida. De forma semejante, cuando el oxidante es oxígeno del aire del ambiente, la fuente de oxidante puede generalmente considerarse como un mecanismo de suministro, sea pasivo (*por ejemplo*, las aberturas de acceso 22 para el aire) o activo (*por ejemplo*, bombas, sopladores, etc.), mediante los que se permite que el aire fluya al cátodo 12. Así, el término "fuente oxidante" se intenta que abarque ambos oxidantes contenidos y/o arreglos para el suministro pasivo o activo de oxígeno del aire del ambiente al cátodo 12.

15

Durante la operación, cuando el ánodo 14 y el cátodo 12 se acoplan a la carga L, la reacción de, al menos, el oxidante y los electrones que fluyen al cátodo 12 ocurrirá en el cátodo, reduciendo así al oxidante. Los iones de oxidante reducidos pueden reaccionar con los iones de combustible oxidado para completar la reacción de la celda electroquímica. La reacción de reducción del oxidante se discutirá más abajo.

20

Un combustible puede ser un metal, tales como, por ejemplo, hierro, zinc, aluminio, magnesio, o litio. Por metal, este término pretende abarcar todos los elementos que se consideran metales en la tabla periódica, incluyendo pero no limitado a, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, lantánidos, actínidos, y metales de transición, ya sea en forma atómica o molecular cuando se recogen sobre el cuerpo del electrodo. Por ejemplo, el combustible puede ser escamas, pequeñas esferas, o dendritas de zinc. Las partículas pueden ser tan pequeñas como de aproximadamente 1 μm y tan grandes como aproximadamente 1 mm o incluso mayores. En una modalidad, las partículas tienen un tamaño medio (es decir, diámetro efectivo) de aproximadamente 300 μm . Sin embargo, la presente invención no está destinada a limitarse a cualquier combustible específico, y se pueden usar otros. Por ejemplo, el combustible puede estar compuesta de un sólido orgánico redox activo que es soluble en el estado oxidado e insoluble en el estado reducido.

30

El electrolito puede ser una solución acuosa. Los ejemplos de electrolitos adecuados incluyen soluciones acuosas que comprenden ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido triflórico, ácido nítrico, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, cloruro de sodio, nitrato de potasio, o cloruro de litio. El electrolito puede usar, además, un solvente no acuoso o un líquido iónico. Cualquier medio iónicamente conductor puede usarse. En la modalidad no limitativa descrita en la presente, el electrolito es hidróxido de potasio acuoso.

35

Para limitar o suprimir la formación de gas hidrógeno en el ánodo, pueden añadirse sales para retardar dicha reacción. Las sales de estaño, plomo, cobre, mercurio, indio, bismuto, o cualquier otro material que tenga un sobrepotencial de hidrógeno puede usarse. Adicionalmente pueden añadirse las sales de tartrato, fosfato, citrato, succinato, amonio u otros aditivos que suprimen la formación de gases hidrógeno. En una modalidad, las aleaciones de combustible metálicas, tal como Al/Mg pueden usarse para suprimir formación de gas hidrógeno. Estos son opcionales y pueden omitirse.

40

Regresando a las reacciones específicas en una modalidad no limitativa, el hidróxido de potasio se usa como el electrolito (que es alcalino), partículas de zinc (Zn) se usan como el combustible, y oxígeno (O_2) del aire del ambiente se usa como el oxidante.

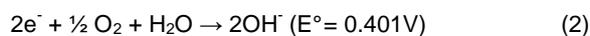
50

En el ánodo, el zinc se oxida, como se representa por la ecuación (1):



55

En el ánodo, el oxígeno se reduce, como se representa por la ecuación (2):



En solución, ocurre la siguiente reacción como se representa por la ecuación (3):

60



Así, el zinc se oxida en el ánodo y su ion positivo (Zn^{2+}) es soportado por cuatro iones OH^- para crear el anión complejo Zn(OH)_4^{2-} . La concentración de iones OH^- en la solución del electrolito se mantiene por la reacción de reducción del oxidante en el cátodo y la liberación de los iones OH^- de la reacción del anión Zn(OH)_4^{2-} . El flujo de electrolito transporta el ión Zn(OH)_4^{2-} relativamente inestable lejos del ánodo, evitando así que el ion de zinc se reduzca nuevamente a zinc en el ánodo 14 (lo que a su vez mejora la eficiencia, ya que los electrones son libres de fluir a través de la carga L en lugar de ser consumido por la reducción del ion zincato). Y, en el electrolito, el anión complejo Zn(OH)_4^{2-} reacciona en la solución para proporcionar agua (H_2O), iones OH^- , y óxido de zinc (ZnO), el cual está presente en el electrolito. El óxido de zinc (ZnO) se forma por la eliminación de dos de los iones OH^- del anión zincato (Zn(OH)_4^{2-}), los dos iones OH^- restantes reaccionan para formar una molécula de agua (H_2O) y el producto ZnO .

Por lo tanto, la reacción global entre el oxidante reducido iones (OH^-) y los iones de zinc oxidados (Zn^{2+}) proporciona el subproducto intermedio de Zn(OH)_4^{2-} , que en última instancia reacciona para convertirse en óxido de zinc (ZnO). Como se ha visto de las ecuaciones de reacción representativas expuestas arriba, los constituyentes remanentes de la reacción se ajustan (es decir, se consumen o crean en iguales cantidades). Así, en su forma de expresión más simple, la reacción global en el ánodo reduce el oxidante en el cátodo 12 con los electrones recibidos de la carga, oxida las partículas del combustible en el ánodo para suministrar electrones a la carga, y reacciona el ion del oxidante reducido y los iones del combustible oxidado para formar un subproducto, en este caso el óxido de zinc. El flujo de transporte en la dirección desde el ánodo hacia el cátodo ayuda a soportar y conducir este proceso e incrementar la salida de potencia global.

Pueden ocurrir reacciones intermediarias adicionales en el ánodo y/o el cátodo y/o el hueco, y no se intenta que las reacciones descritas sean exclusivas de ningún lado o de reacción intermediaria. Además, las reacciones son representativas y se pueden expresar de forma diferente, pero la reacción general global resulta de la oxidación del zinc y de la reducción del oxígeno para producir el subproducto de óxido de zinc (ZnO) y la corriente eléctrica que conduce la carga L. El subproducto de óxido de zinc puede fluir fuera de la celda electroquímica con el electrolito. Como una opción, el óxido de zinc puede recuperarse del flujo y se puede separar y reintroducir el zinc dentro del combustible y la fuente de electrolito. De forma semejante, el óxido de zinc puede permanecer en el electrolito que se recircula a través de la celda, y se puede re-reducir después en el ánodo 14 durante la carga.

Aunque el flujo direccional en la dirección ánodo-cátodo ayuda a incrementar la salida de potencia, en ciertas situaciones o aplicaciones, puede ser deseable que cese el flujo. Aun cuando se detenga el flujo, se puede generar alguna energía, aunque la salida de potencia sería significativamente menor que cuando el electrolito fluye y transporta los iones de combustible oxidado desde el ánodo 14 y hacia el cátodo 12. Este estado de "operación pasiva" sin ningún o prácticamente ningún flujo puede ser útil para los dispositivos de potencia con un modo de espera (por ejemplo, una computadora portátil) o algún otro modo en que solo se requiera una pequeña cantidad de energía. Un controlador opcional adecuado puede usarse cualquiera sea el generador de flujo provisto para generar el flujo para conmutar entre este estado pasivo y un estado activo donde esté presente el flujo de transporte.

En el diseño de varias partes, se pueden fabricar las estructuras y varios canales a escala de microfluído para alcanzar un tamaño pequeño, compacto, que es lo más adecuado para la portabilidad. Se pueden usar varias técnicas de la formación de microelectrónica, tales como la litografía, la deposición de película delgada, el procesamiento electroquímico, y las metodologías de procesamiento de microfluidos. Se pueden usar estas técnicas para permitir la fabricación a gran escala de las celdas electroquímicas diseñadas de acuerdo con la presente invención.

El electrolito y los productos resultantes de la reacción combustible/oxidante (por ejemplo, óxido de zinc) salen de la celda electroquímica 10 a través del soporte de ánodo 26 vía los canales 66 del soporte de ánodo 26.

Preferentemente, pero no necesariamente, una celda electroquímica construida de acuerdo con esta invención, que incluye cualquier modalidad descrita anteriormente o más abajo, puede usarse en aplicaciones portátiles, tales como para la alimentación de los ordenadores portátiles, teléfonos celulares, reproductores de audio portátiles, dispositivos de correo electrónico inalámbrico, equipos médicos, o cualquier otro dispositivo para los que es deseable la portabilidad por una persona. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención puede ponerse en práctica a una escala más grande, los dispositivos no portátiles, y la ventaja de la portabilidad no se pretende que sea limitativa. Por el contrario, la presente invención no se limita a la portabilidad, pero se cree que es particularmente útil para lograr la portabilidad. La celda puede ser configurada como una batería de metal-aire. También se puede utilizar en aplicaciones automotrices o como una fuente de alimentación de respaldo.

Como puede verse a partir de esta descripción, la celda electroquímica de la presente invención proporciona un número de ventajas no limitativas, que incluyen pero sin limitarse a:

- la mayoría de los metales son estables y no-volátiles, permitiendo así su uso en artículos portátiles relativamente seguros (en oposición a las celdas de combustible que usan un combustible combustionable);
- el flujo en la dirección del ánodo al cátodo se puede usar opcionalmente para aumentar la salida de potencia global;
- el régimen de flujo puede regularse opcionalmente para ajustar la salida de potencia;
- el flujo puede detenerse opcionalmente para permitir que el sistema opere en un estado pasivo de salida de potencia baja;
- la presencia de uno o más canales de retorno adyacentes al espacio/cavidad del ánodo puede opcionalmente permitir que cada celda electroquímica individual tenga su propio transporte y trayectorias de flujo de retorno sin interferir con la operación de una celda electroquímica adyacente, proporcionando así una amplia variedad de libertad en la construcción de múltiples arreglos de celda electroquímica; y
- la configuración de canal de retorno opcional proporciona además un diseño compacto.

Una celda electroquímica diseñada de acuerdo con cualquier aspecto de la presente invención no necesita tener todas estas ventajas, y diversos aspectos de la invención pueden lograr una, algunas, o todas estas ventajas, dependiendo de la modalidad específica implementada. Por ejemplo, no es necesario que cada celda electroquímica individual tenga su propio transporte y trayectorias de flujo de retorno sin interferencia con el funcionamiento de una celda electroquímica adyacente para que las celdas funcionen. En una modalidad, las celdas electroquímicas adyacentes pueden estar configuradas para operar en serie de tal manera que el electrolito pueda fluir entre las celdas. La modalidad ilustrada no se pretende ser limitativa de ninguna manera.

En las modalidades preferidas de la invención, el combustible (de metal o de otro tipo) puede ser recogido en el ánodo por electrodeposición. En este enfoque, el potencial del cuerpo del ánodo se cambió de modo que actúa como un cátodo para la reducción de los iones de combustible, causando así que los cationes de combustible en el electrolito se electrodepositen sobre el cuerpo. Por lo tanto, el cuerpo del ánodo puede caracterizarse en términos generales como un cuerpo permeable, que incluye cualquier cuerpo en que el combustible puede recogerse (ya sea por filtrado, electrodeposición, o de otro modo) y a través del cual el electrolito pueda fluir

La descripción precedente de una celda de combustible de metal sirve solo de referencia y no se intenta que sea limitativa. La presente invención, y particularmente la técnica de electrodeposición descrita más abajo, puede ser usada en una variedad de diferentes arreglos de las celdas, incluyendo, por ejemplo, una celda en que el flujo sea en dirección paralela al ánodo y al cátodo, una celda en que no haya ningún flujo, un conjunto de celdas conectadas en serie eléctrica y/o de fluidos, etc. Se puede usar la siguiente descripción de una técnica de electrodeposición usando múltiples cuerpos de ánodo en la identificada arriba o cualquier otro tipo de celda.

Este enfoque de electrodeposición puede usarse ventajosamente en ciertas modalidades donde sea reversible la reacción entre los iones de combustible oxidado y los iones del oxidante reducido para formar el subproducto. Por ejemplo, en la modalidad discutida más abajo usando zinc como combustible, puede permitirse que el subproducto de óxido de zinc se acumule y permanezca en el electrolito como una suspensión o coloide durante la operación (o bajo algunas condiciones el subproducto puede permanecer como iones zincato en el electrolito). Entonces, para recargar el cuerpo del ánodo con combustible de zinc, puede aplicarse un potencial catódico al cuerpo del ánodo (que actúa ahora como un cátodo), para provocar que los cationes zinc del óxido de zinc se depositen sobre el cuerpo del ánodo. Un electrodo adicional que actúa como un ánodo cuando el potencial catódico se aplica al cuerpo del ánodo puede usarse también. Con la habilidad de descargar y recargar, se puede usar la celda como una fuente de energía de batería recargable o una fuente de energía de respaldo.

En otros aspectos de la invención, la arquitectura general de la celda y el arreglo del flujo a contracorriente entre la porción de flujo que abandona el ánodo 14 y la porción de flujo que regresa a los canales de retorno puede ser usada con combustibles no-particulados y un ánodo catalítico más tradicionalmente establecido. Por ejemplo, se hace referencia a la solicitud de patente de Estados Unidos con núm. de serie 11/962,803, presentada el 21 de diciembre de 2007, para las enseñanzas del ánodo, cátodo, electrolito, combustible y materiales oxidantes adecuados en este sentido. La disposición de flujo general también puede ser usada ventajosamente con otros tipos de celdas electroquímicas así como para permitir que los sistemas que comprenden un número de celdas de tipo flujo ortogonal sea dispuesta en paralelo. Por tanto, el electrodo a través del cual fluye el electrolito puede ser referido generalmente como un primer electrodo (que típicamente será un ánodo), y el electrodo en el hueco opuesto puede ser generalmente referido como un segundo electrodo (que típicamente

será un cátodo, y preferiblemente un cátodo respirante). Y de forma parecida, el correspondiente reaccionante que se oxida o reduce en el primer electrodo puede ser referido como el primer reaccionante (que típicamente será el combustible), y el correspondiente reaccionante que se oxida o reduce en el segundo electrodo puede ser referido como el segundo reaccionante (que típicamente será el oxidante). Sin embargo, debido a que los componentes pueden estar invertidos, los términos primer y segundo pueden ser usados en un sentido más genérico para cubrir cualquiera de las dos alternativa.

Las Figuras 14-18 se relacionan más específicamente con la electrodeposición del combustible de metal en el primer electrodo (es decir, el electrodo que funciona como ánodo durante la operación de generación de corriente de la celda). El aspecto de la metodología de electrodeposición de esta descripción puede usarse en cualquier tipo de celda electroquímica, y no se limita al tipo de celda descrito anteriormente en el que el flujo de electrolito apoya la generación de energía de la celda. Por lo tanto, aunque la metodología se describe con referencia a las Figuras que representan una celda de este tipo, no se pretende que sea limitativa. Sin embargo, la metodología de electrodeposición descrita tiene ventajas particulares en una celda de este tipo, como se discute más abajo. Donde se usen los mismos números de referencia entre las Figuras 14-18 y las Figuras previas, se debe entender que se refieren a estructuras similares, y no es necesario repetir la descripción de esas estructuras en la presente con referencia a las Figuras 14-18.

Las Figuras 14 y 15 muestran la celda 10 esquemáticamente y en dimensiones algo exageradas de manera que los diversos funcionamientos puedan apreciarse mejor. Del mismo modo, las Figuras 16-18 muestran vistas exageradas de un electrodo que se está cargando con combustible de metal aislado de otras partes de la celda 10 de modo que el crecimiento de la electrodeposición de combustible de metal se puede observar más fácilmente. Esto no se pretende que sea limitativo, y es meramente para fines ilustrativos. Se puede observar en las Figuras, que la celda 10 comprende un primer electrodo 14 que comprende una serie de cuerpos de electrodo permeables 14a-h ordenados en una relación separada a lo largo de la trayectoria del flujo (aunque se muestran ocho cuerpos, se puede usar cualquier número). El primer electrodo 14 funciona como un ánodo durante la generación de corriente. La célula 10 además comprende un segundo electrodo 12, que funciona como el cátodo durante la generación de corriente. Como fue el caso con la modalidad anterior, el segundo electrodo 12 puede ser un cátodo respirante de aire que reduce el oxígeno absorbido del aire del ambiente. Sin embargo, puede haber cualquier otro tipo de electrodo que funcione como un cátodo durante la generación de corriente, y la invención no necesariamente se limita a un electrodo respirante de aire. El segundo electrodo 12 está separado del primer electrodo 14, preferiblemente por un hueco 60 similar a la modalidad discutida arriba.

La celda 10 también incluye un electrodo de carga separado del primer electrodo 14. En la modalidad ilustrada, el electrodo de carga es un tercer electrodo 15 separado del primer electrodo 14 en el lado opuesto al segundo electrodo 12. En algunas modalidades, el tercer electrodo 15 puede estar separado del primer electrodo 14 en el mismo lado del segundo electrodo 12, de manera que se encuentre en el hueco 60. Sin embargo, en algunas modalidades, el segundo electrodo 12 puede usarse durante la carga como el electrodo de carga, y no es necesaria la presencia de un electrodo separado dedicado a la carga. En la modalidad ilustrada, un electrodo de carga 15 separado puede usarse porque la mayoría de los electrodos adecuados para funcionar como un cátodo respirante de aire no interpretan bien el papel anódico de electrodo de carga. Sin embargo, la invención no se intenta que sea limitativa, y es posible seleccionar un segundo electrodo que sea bifuncional, significando que puede interpretar tanto el papel de un cátodo respirante de aire durante la generación de corriente como el papel de un electrodo anódico de carga. Así, cualquier referencia en la presente a un electrodo de carga puede ser considerada tanto aplicada a un segundo electrodo 12 o a un electrodo 15 separado funcionando como el ánodo durante la carga. Más específicamente, mientras que en la modalidad ilustrada se describe con referencia al electrodo de carga como un tercer electrodo 15, se debe entender que la misma descripción puede ser usada donde el segundo electrodo 12 sea el electrodo de carga; y se debiera fácilmente entender que el flujo (si se usa) puede estar orientado en consecuencia.

Como se puede observar en las Figuras 14 y 15, como una opción, los cuerpos permeables 14a-h pueden separarse por separadores inertes, no conductores 17a-h. Estos separadores 17a-h se diseñan para mantener la separación y el aislamiento eléctrico entre los cuerpos de electrodo permeables 14a-h. Estos separadores típicamente estarían provistos alrededor de la periferia de los cuerpos de electrodo 14a-h, de forma que estuvieran expuestos entre sí dentro del interior abierto de los separadores. Como una opción, los separadores 17a-h también pueden incluir estructuras en esta región interior para ayudar a mantener la separación de los cuerpos de electrodo permeables 14a-h sin impedir significativamente el flujo electrolito a través del mismo. Como otra opción no limitativa, los separadores también pueden incluir estructuras, tal como una disposición enrejada, en esta región interior, para asistir y dirigir el crecimiento morfológico de la deposición del combustible de metal, que se describe más abajo. Sin embargo, el uso de separadores es opcional, y puede usarse cualquier otra forma de mantener la separación de los cuerpos de electrodo permeables 14a-h, tal como puntos de engarce rígidos para rodear la estructura que mantiene la separación.

Igual que en la modalidad anterior, la celda puede comprender más aún uno o más canales de retorno 66 comunicados con el hueco 60. Pero esto no es necesario. En particular, en celdas basadas en el flujo donde el flujo es paralelo al ánodo y al

cátodo, el flujo puede simplemente entrar por un lado y salir por otras vías de puertos, y no hay necesidad de un diseño particular de canales de retorno, tal como se ilustra.

La carga de la celda electroquímica se realiza mediante el flujo del electrolito que comprende los iones del combustible de metal reducible a lo largo de la trayectoria del flujo a través de los cuerpos de electrodo permeables 14a-h. Los iones de combustible reducible pueden estar presentes en el electrolito en muchas formas adecuadas, tales como en forma iónica, atómica, molecular o acomplejada. Como se puede observar en la Figura 15, una modalidad posible, durante la carga el flujo de electrolito se invierte respecto a la dirección de corriente generada mostrada en la Figura 14, como se describe arriba respecto a la modalidad anterior. Como resultado, el flujo corre en una dirección desde el primer electrodo 14 hacia el electrodo de carga 15. Como será discutido más abajo, este es un enfoque opcional con sus propios beneficios, y se encuentra dentro del alcance de la invención para mantener el flujo en la misma dirección durante la generación de corriente (el que, por ejemplo, puede ser el caso en que el segundo electrodo 12 se usa como electrodo de carga, o donde el electrodo de carga es un electrodo separado en el mismo lado del electrodo 12, al igual que el hueco 60). En otras modalidades, tal como donde el flujo es paralelo al primer y segundo electrodos 12, 14, la dirección del flujo es inmaterial; y en otras modalidades puede no haber flujo alguno.

Mientras que el electrolito que comprende los iones de metal reducibles que fluyen a través de los cuerpos de electrodo permeables, se aplica una corriente eléctrica de una fuente externa, tal como un potencióstato o cualquier otra fuente capaz de suministrar corriente eléctrica, entre el electrodo de carga 15 y uno terminal 14a de los cuerpos de electrodo permeables 14a-h con la carga del electrodo funcionando como un ánodo y el cuerpo de electrodos permeable terminal 14a funcionando como un cátodo. Como resultado, los iones metálicos de combustible reducibles se reducen y electrodepositan como combustible de metal en forma oxidable en el cuerpo de electrodos permeable terminal 14a. En una modalidad ilustrada, el cuerpo de electrodos permeable terminal 14a es el cuerpo de electrodos próximo al electrodo de carga 15. Cuando esto se prefiere en el contexto de la modalidad ilustrada, en otros arreglos que se discuten más abajo, hay uno diferente de los cuerpos de electrodo permeables 14a-h que pueden servir como cuerpo de electrodos permeable terminal.

En una modalidad no limitativa, el combustible es zinc y el electrolito es hidróxido de potasio (KOH), que puede ser el mismo combustible y electrolito usado en la modalidad anteriormente descrita. En el electrolito, los iones zinc se pueden proporcionar en cualquier forma reducible adecuada, y preferentemente en la forma de óxido de zinc (ZnO). Esto es ventajoso, ya que el óxido de zinc es el subproducto de la operación de corriente descrito arriba en relación con la modalidad anterior, y así la celda puede recargarse usando el subproducto reversible de su operación de generación de corriente. Esto elimina la necesidad de suministrar el combustible desde una fuente fresca para cada carga, ya que la operación de generación de corriente ya ha creado el óxido de zinc oxidable en el electrolito. En una modalidad, la reacción de reducción ocurre como sigue en el sitio de reducción:



Y la correspondiente oxidación ocurre en el electrodo de carga 15 funcionando como un ánodo (también referido como electrodo productor de oxígeno) como sigue, oxidando las especies de oxígeno para producir oxígeno gaseoso que opcionalmente puede ser desgasificado de una forma adecuada:



Sin embargo, el combustible no necesita estar limitado al zinc, y cualquier otro tipo de combustible de metal, incluyendo cualquiera de los mencionados anteriormente en esta solicitud, puede usarse también. Del mismo modo, el electrolito puede ser diferente, y puede ser alcalino o ácido en varias modalidades. Además, no es necesario que los iones de combustible reducible sean proporcionados por el subproducto de la operación de generación de corriente, y está dentro del alcance de la invención el uso de combustibles que crean subproductos que no son fácilmente reversibles. Por lo tanto, está dentro del alcance de la Invención que el electrolito usado para la carga se suministre desde una fuente de combustible separada con los iones de combustible en una forma adecuada para la reducción y la electrodeposición, en que la fuente de combustible es independiente del electrolito usado durante la generación de corriente y el cual acumula el subproducto. Del mismo modo, el mismo electrolito podría ser usado en ambos procesos, pero el combustible podría ser proporcionado por separado de su propia fuente, durante la recarga.

Durante la carga, la electrodeposición provoca el crecimiento del combustible de metal en una morfología de flujo permeable entre los cuerpos de electrodo permeables 14a-14h de manera que el combustible de metal electrodepositado establece una conexión eléctrica entre el cuerpo permeable terminal 14a y cada cuerpo de electrodos permeable 14b-h subsiguiente. Como resultado de este crecimiento, la reducción y la electrodeposición ocurren sobre cada cuerpo de electrodos permeable 14b-h subsiguiente al establecerse la conexión eléctrica.

El término morfología permeable de flujo significa que la morfología de crecimiento del metal en los cuerpos de electrodo 14a-h se configura de forma tal que el electrolito aún es capaz de fluir a través de los cuerpos de electrodo 14a-h. Así, se permite que el flujo continúe, y el crecimiento no exhiba características laterales dominantes que pudieran causar la obstrucción o bloqueo de los poros o aberturas de los cuerpos de electrodo permeables 14a-h. El crecimiento puede tener cualquiera de tales configuraciones. El flujo permitido puede ser en cualquier dirección. También es posible que se produzca el crecimiento sin ningún tipo de flujo, aunque se prefiere el flujo.

Por ejemplo, el crecimiento puede ocurrir como una morfología de rama densa o puede ser dendrítico. Con estas morfologías, el crecimiento tendrá suficiente direccionalidad hacia el próximo cuerpo permeable al electrodo, proporcionando así el establecimiento de conexiones entre los cuerpos de electrodos adyacentes 14a-h mientras permite que el flujo continúe pasando a través del mismo. Además, el crecimiento puede ocurrir como un crecimiento en placa generalmente uniforme. Con un crecimiento en placa generalmente uniforme, es preferible que la distancia entre los cuerpos de electrodo permeables 14a-h sea menor que la de los poros o aberturas en los cuerpos, tal que el crecimiento en la dirección entre los cuerpos adyacentes 14a-h establezca contacto entre los cuerpos adyacentes antes que el crecimiento lateral cierre los poros o aberturas. Sin embargo, también es posible que el flujo provea de alguna direccionalidad en el crecimiento en placa de forma que este espaciado no sea un factor crítico.

En una modalidad ilustrada, el crecimiento exhibido es dendrítico, y el crecimiento es en la dirección opuesta al electrodo de carga 15 (es decir, la que también es la dirección opuesta al flujo). Las Figuras 16-18 ilustran la morfología de crecimiento en un formato exagerado para el mejor entendimiento de los principios básicos de la operación. En una ejecución práctica, el crecimiento será significativamente más denso a lo largo de la pila de cuerpos de electrodo 14a-h.

En la Figura 16, se muestra la reducción inicial de los iones de combustible y la electrodeposición del combustible de metal. Las dendritas se electrodepositan inicialmente sobre el cuerpo de electrodos terminal 14a y comienza su crecimiento. Esto se debe a que el cuerpo de electrodos 14a está conectado a la corriente externa, y tiene un potencial catódico que provoca la reducción de los iones de combustible y la electrodeposición del combustible ahí mismo (mientras que el electrodo de carga 15 se conecta a la carga externa y funciona como un ánodo). En contraste, los cuerpos de electrodo 14b-h remanentes están inicialmente inactivos y no funcionan como un sitio de reducción porque no están conectados a la corriente externa. El crecimiento continua con el crecimiento del metal como una serie de dendritas desde el cuerpo de electrodos 14a hacia el cuerpo de electrodos 14b. Esto establece entonces una conexión eléctrica entre los cuerpos de electrodo 14a y 14b, que a su vez causa que el cuerpo de electrodos 14b ahora también tenga un potencial catódico aplicado a él.

El crecimiento posterior continua con la reducción de los iones de combustible y la electrodeposición como combustible de metal sobre el cuerpo de electrodos 14b, como se muestra en la Figura 17. Este crecimiento continua con el crecimiento del metal como otra serie de dendritas desde el cuerpo de electrodos 14b hacia el cuerpo de electrodos 14c. Esto entonces establece una conexión eléctrica entre los cuerpos de electrodo 14a, 14b y 14c, que a su vez causa que el cuerpo de electrodos 14c ahora también tiene un potencial catódico aplicado a él.

El crecimiento posterior continua con la reducción de los iones de combustible y la electrodeposición como combustible de metal sobre el cuerpo de electrodo 14c, como se muestra en la Figura 18. Este crecimiento continua con el crecimiento del metal como otra serie de dendritas desde el cuerpo de electrodos 14c hacia el cuerpo de electrodos 14d. Esto establece entonces una conexión eléctrica entre los cuerpos de electrodos 14a, 14b, 14c, 14d que a su vez hace que el cuerpo de electrodos 14d tenga ahora también el potencial catódico aplicado a él. Este patrón de crecimiento continuará a lo largo de toda la pila de cuerpos de electrodos permeables 14a-h en el primer electrodo 14. Eventualmente, el crecimiento en el último cuerpo 14h puede alcanzar el electrodo de carga, cortocircuitando así el circuito e indicando la terminación del crecimiento.

En general, en cualquier momento dado, la mayoría del crecimiento de combustible de metal se asocia con el último (es decir, el más reciente) cuerpo del electrodo al que se ha aplicado el potencial catódico. Esto es, en una modalidad ilustrada donde el electrolito fluye ortogonalmente a lo largo de los cuerpos de electrodo 14a-14h, estará asociada con el cuerpo de electrodos catódicos que después está corriente arriba respecto al flujo del electrolito. Se cree que esto ocurre porque la concentración de iones de combustible es mayor corriente arriba, y así muchos de los iones de combustible se reducirán desde el electrolito sobre el primer electrodo catódico encontrado, que a su vez hace que haya menos iones disponibles para la reducción y deposición en el subsiguiente cuerpo de electrodos corriente abajo (es decir, hacia el cuerpo de electrodos terminal 14a). Así, en la Figura 18, una vez que se establece una conexión eléctrica con el cuerpo de electrodos 14d causando que éste tenga un potencial catódico, la mayor parte de la reducción ocurrirá sobre el cuerpo de electrodos 14d y cualquiera de las dendritas u otras formaciones de crecimiento que emanen del mismo en la dirección corriente arriba. De forma similar, alguna reducción y electrodeposición se pueden asociar al cuerpo de electrodos 14c y sus formaciones de crecimiento, pero esto será en menor extensión debido a que la concentración de iones disponibles será menor. Y de forma similar, una reducción y electrodeposición progresivamente menores estarán asociadas a los cuerpos de electrodo 14a y

14b y sus formaciones de crecimiento, con el cuerpo 14a experimentando la menor. Este gradiente de crecimiento decreciendo progresivamente es beneficioso, ya que permite que ocurra la mayor cantidad de reducción y electrodeposición en los sitios de reducción más frescos, pero también permite que ocurra alguna electrodeposición continuada corriente abajo en los sitios de reducción previos para incrementar su densidad (pero preferiblemente no tanto como para que se impida el flujo a través del mismo). Este crecimiento progresivo de la densidad no debiera ser considerado como limitativo.

En la modalidad ilustrada, el patrón de crecimiento es relativamente atípico y vale la pena ser observado. Generalmente, cuando se recarga una celda electroquímica, las morfologías de crecimiento dendríticas u otras tienden a crecer desde el cátodo (es decir, los cuerpos de electrodo permeables) hacia el ánodo (es decir, el electrodo de carga 15). Esto es frecuentemente considerado como indeseable en la técnica, y muchas celdas electroquímicas usan varios medios para suprimir o evitar tal crecimiento, tal como el uso de inhibidores de dendritas en el electrolito. Sin embargo, en la modalidad ilustrada, la velocidad de flujo, la concentración de iones de combustible, y la corriente externa (y más particularmente los potenciales que aplican a los cuerpos de electrodo permeables 14a-h y al electrodo de carga 15) pueden ser controlados de forma tal que sea permitido el crecimiento pero en su dirección inversa. Sin estar limitado a ninguna teoría científica específica, se cree que el uso de un flujo hacia el electrodo de carga 15 permite que la agregación limitada por difusión domine la tendencia general para que el crecimiento ocurra hacia el electrodo de carga 15 (es decir, el ánodo durante la carga). Con la agregación limitada por difusión, la tendencia es que el crecimiento de la electrodeposición ocurra en la dirección del gradiente de concentración de los iones de combustible reducible. En la modalidad ilustrada, debido a que esos iones son reducidos a medida que el electrolito fluye sobre los sitios de reducción establecidos por el potencial catódico en los respectivos cuerpos de electrodo 14a-h, la concentración de iones en el electrolito en el lado de la corriente arriba (es decir, desde el electrodo de carga) es mayor que en el lado de la corriente abajo (es decir, hacia el electrodo de carga). Así, manteniendo una velocidad de flujo y una concentración apropiadas en relación con la diferencia de potencial, el diferencial en las concentraciones corriente arriba y corriente abajo de los sitios de reducción puede manipularse para establecer el crecimiento del metal electrodepositado en la dirección desde el electrodo de carga 15, dominando así sobre la tendencia general de que el crecimiento ocurra en la dirección hacia el electrodo de carga 15.

Los parámetros que gobiernan este patrón de crecimiento particular pueden variar al estar interrelacionados. Por ejemplo, una velocidad de flujo más alta típicamente ofrecerá menos de un diferencial iónico de combustible en cualquier sitio de reducción dado, dado que en esencia el volumen de electrolito queda expuesto al potencial de reducción por menos tiempo. Esto puede contribuir al crecimiento en la dirección hacia el electrodo de carga, mientras que una velocidad de flujo menor contribuirá al crecimiento desde el electrodo de carga. De manera similar, una mayor diferencia de potencial entre el electrodo de carga y los cuerpos de electrodo también puede tender a contribuir al crecimiento en la dirección hacia el electrodo de carga; mientras una diferencia de potencial menor puede hacer lo inverso. Más aun, una mayor concentración de iones de combustible puede resultar en un menor gradiente entre los lados de corriente arriba y corriente abajo de un sitio de reducción dado, también contribuyendo al crecimiento en la dirección hacia el electrodo de carga; mientras que una menor concentración puede hacer lo inverso. Además, otros factores, tales como la temperatura, o el pH u otras características del electrolito pueden contribuir a la direccionalidad del crecimiento. Debido a que estos factores compiten entre sí y ni uno solo de ellos dicta aplastantemente el patrón de crecimiento final, pueden ser variados y ajustados unos respecto a otros para alcanzar el crecimiento deseado en la dirección desde el electrodo de carga de forma que se puede cargar la pila de cuerpos de electrodo con el combustible electrodepositado.

Una ventaja de alcanzar un crecimiento de esta manera es que la competencia entre las direcciones de crecimiento puede permitir que el crecimiento ocurra más lentamente en los cuerpos de electrodo 14a-h de forma que ocurra más densamente al proceder el crecimiento entre ellos.

Está también dentro del alcance de la invención alterar el arreglo y que el cuerpo de electrodos 14h distal del electrodo de carga 15 sea el cuerpo de electrodos terminal. En tal arreglo, la dirección de crecimiento deseada sería hacia el electrodo de carga 15, más que desde el mismo. En tal situación, es posible revertir el flujo de forma que fluya desde el electrodo de carga 15 (es decir, en la dirección de generación de corriente normal de la modalidad ilustrada corriendo desde el cuerpo de electrodos 14a al cuerpo de electrodos 14h). En este arreglo, el crecimiento del combustible hacia el electrodo de carga 15 dominaría aplastantemente, tanto por la tendencia natural del metal a crecer hacia la dirección del electrodo de carga 15 debido a su potencial anódico, y porque la concentración de los iones de combustible sería mayor en el lado de corriente arriba hacia el electrodo de carga 15. Cuando esto sea posible y se encuentra dentro del alcance de la invención, el crecimiento puede ocurrir muy rápidamente porque hay poca o ninguna competencia en la dirección opuesta, y la morfología de crecimiento resultante es mucho menos densa. Más específicamente, como el crecimiento ocurrirá más rápidamente, las conexiones entre los cuerpos de electrodo se establecerán más rápidamente, y así el crecimiento entre cada juego de cuerpos de electrodo tenderá a ser menos denso. Esto puede ser deseable en ciertas modalidades.

Como se mencionó anteriormente, es posible además que el electrodo de carga sea el segundo electrodo 12, o un tercer electrodo separado en el mismo lado del segundo electrodo, tal como en el hueco 60. En este caso, el cuerpo de electrodos

14a puede usarse como el cuerpo de electrodos terminal con fines de carga, y el flujo puede correr en la dirección desde el primer electrodo 14 hacia el electrodo de carga (es decir, desde el cuerpo de electrodos 14a al cuerpo de electrodos 14h dentro del primer electrodo 14). En tal enfoque, sería preferible que la diferencia de potencial fuese el factor dominante en la direccionalidad de la electrodeposición, de manera que el crecimiento permeable de flujo crezca desde el cuerpo de electrodos terminal 14a hacia el cuerpo de electrodos 14h. Alguna competencia de la tendencia de que ocurra el crecimiento en la dirección del gradiente de concentración (es decir, corriente arriba) en tal arreglo puede ser una mejoría beneficiosa en la densidad de crecimiento. Alternativamente, el flujo puede revertirse para correr a través del primer electrodo del electrodo de carga (es decir, desde el cuerpo de electrodos 14h al cuerpo de electrodos 14a dentro del primer electrodo 14) de forma que ambos, potencial y gradiente de concentración, contribuyan a la direccionalidad del crecimiento en esa dirección.

Igualmente, cuando el electrodo de carga sea el segundo electrodo 12 o un electrodo separado en el mismo lado del segundo electrodo 12, el cuerpo de electrodos 14h puede usarse como el cuerpo de electrodos terminal con fines de carga, y el flujo puede correr en la dirección desde el primer electrodo 14 hacia el electrodo de carga (es decir, desde el cuerpo de electrodos 14a al cuerpo de electrodos 14h dentro del primer electrodo 14, que es igual a la dirección de generación de corriente normal). En este enfoque, el factor dominante en la direccionalidad de la electrodeposición puede ser el gradiente de concentración, tal que el crecimiento permeable de flujo sea desde el cuerpo terminal 14h hacia el cuerpo de electrodos 14a (es decir, desde el electrodo de carga). Esto es similar en cuanto al padrón de crecimiento a la modalidad ilustrada en las Figuras 14-18, aunque la localización del electrodo de carga y de la dirección del flujo están invertidas. La densidad alcanzada por la competición entre la tendencia impulsada por el potencial para crecer hacia el electrodo de carga y la tendencia impulsada por la concentración para crecer corriente arriba en el flujo pudiera estar presente aquí.

En otras modalidades, es posible proveer de una carga bidireccional del primer electrodo 14. Por ejemplo, en uno o más tiempos durante la carga, el electrolito que fluye en la dirección desde el electrodo 14 hacia el electrodo de carga 15 puede ser invertido para fluir en la dirección opuesta (es decir, desde el electrodo de carga 15 hacia el primer electrodo 14). Como resultado, se pueden alcanzar ambos tipos de crecimientos, proporcionando así el crecimiento bidireccional del combustible de metal ambos hacia y desde el electrodo de carga 15. Tal enfoque puede usarse con el cuerpo de electrodos terminal siendo cualquiera de los cuerpos de electrodo 14a-h, incluyendo cualquiera de los cuerpos de electrodo intermedios. Así, no se intenta que los aspectos mas generales estén limitados a un crecimiento bidireccional.

Como se mencionó antes, es posible practicar esta técnica de deposición múltiple de cuerpo de electrodos en una celda con un flujo que sea paralelo a los electrodos más que ortogonalmente a través de los mismos, o en una celda sin flujo alguno. En tales modalidades, sería preferible que el cuerpo de electrodos terminal fuese uno distal del electrodo de carga (es decir, el electrodo funcionando como el ánodo durante la recarga) tal que el crecimiento hacia el electrodo de carga progresa a través del cuerpos de electrodo múltiple 14a-14h por su tendencia natural a crecer hacia el potencial anódico.

Para completar la carga, se elimina después la corriente eléctrica para interrumpir la carga.

Una vez que se ha completado la carga, se puede usar la celda para generar corriente eléctrica. La celda se puede operar de muchas maneras, incluyendo el descrito arriba con respecto a la modalidad de arriba. El combustible de metal se oxida sobre los cuerpos de electrodo permeable 14a-h del primer electrodo 14 funcionando como un ánodo, y se reduce un oxidante sobre el segundo electrodo 12 funcionando como un cátodo. Como resultado, se generan los electrones para la conducción desde el primer electrodo al segundo electrodo vía una carga, y los iones de combustible oxidado y los iones del oxidante reducido reaccionan para formar un subproducto en el electrolito. Preferiblemente, como se describió después con respecto a la modalidad anterior, el electrolito fluye a lo largo de la trayectoria del flujo en una dirección desde el primer electrodo 14 hacia el segundo electrodo 12 (a) a través de los cuerpos de electrodo permeable 14a-h desde el primer electrodo 14 y hacia el segundo electrodo 12 a través del hueco 60 para transportar al menos el electrolito y los iones de combustible oxidado desde el primer electrodo 14 y hacia el segundo electrodo 12, y (b) entonces a través de uno o más canales de retorno 66 para transportar al menos el electrolito y el subproducto formado por la reacción de los iones de combustible oxidado y los iones del oxidante reducido desde el hueco 60. Mientras que se prefiere que la generación de corriente ocurra con el electrolito fluyendo a través de la trayectoria del flujo como se ha descrito respecto a la modalidad anterior, con cualquier tipo de celda electroquímica, incluyendo una con el flujo paralelo para asistir la generación de corriente.

En la modalidad ilustrada de las Figuras 14-18, como una opción, se puede usar el cuerpo de electrodos permeable 14h próximo al segundo electrodo 12 como el cuerpo de electrodos terminal con el propósito de contener la carga a la que se suministra la corriente (independiente de que haya sido el cuerpo de electrodos terminal con propósito de carga). Mientras que es una cuestión práctica que la oxidación pueda ocurrir a través de la pila de cuerpos de electrodo 14a-h, el consumo progresa a través de la pila de electrodos en la dirección hacia el segundo electrodo 12. Específicamente, el consumo progresa desde el cuerpo de electrodos 14a distal al segundo electrodo de forma progresiva a través del cuerpo de electrodos 14h próximo. Se cree que esto ocurre porque los iones de combustible oxidado se generan en la pila corriente

arriba del cuerpo de electrodos 14h próximo, pero debido a que ellos continúan a estar expuestos al cuerpo de electrodos anódicos y sus formaciones de crecimiento, que funcionan como sitios de oxidación, tienden a re-reducirse. Esto ofrece un efecto "cascada", con el combustible corriente arriba en los sitios anódicos oxidándose y re-reduciéndose progresivamente a través de la pila, que a su vez causa que el combustible sea consumido progresivamente en la dirección del segundo electrodo. Finalmente, como un resultado neto global de la oxidación que ocurre a través de la pila, los iones de combustible oxidado entran en el hueco y viajan desde el cuerpo de electrodos 14h próximo, permitiendo así que la reacción de la celda de combustible remanente ocurra en el hueco, como se describió anteriormente. Así, la reacción neta global ofrecerá una generación continua de electrones basada en el transporte de los iones de combustible oxidado desde el cuerpo de electrodos 14h próximo. Esta acción se realiza con el uso del flujo de transporte descrito arriba, que transporta activamente los iones de combustible oxidado desde el cuerpo de electrodos 14h. Como tal, comienza la progresión del consumo de combustible (con respecto a la modalidad ilustrada no limitativa) en el cuerpo de electrodos 14a y se asocia a la formación de crecimiento, y después trabaja a través de la pila de electrodos con cada cuerpo de electrodos desconectándose y haciéndose inactivos hasta que se consuma finalmente el combustible en el cuerpo de electrodos 14h. No se intenta que esto sea limitativo, y se puede ofrecer otros arreglos de consumo de combustible, y el flujo puede estar en cualquier dirección o no usarse del todo.

Las Figuras 19 y 20 muestran modalidades alternativas en que cada uno de los cuerpos 14a-14h en la pila se acopla a la carga. Usando tal enfoque es deseable que durante la generación de energía (es decir, la descarga), la oxidación pueda ocurrir a lo largo de la pila, liberando así los electrones para la conducción a la carga. Mediante la conexión de los terminales con el propósito de recolectar corriente a todos los cuerpos de electrodos 14a-14h, se pueden recolectar estos electrones directamente desde cada cuerpo de electrodos. Además, este arreglo es deseable porque también permite la recolección de corriente de las reacciones de oxidación que tienen lugar en los cuerpos de electrodos que han quedado "desconectados" de los otros cuerpos de electrodos por el consumo del crecimiento entre los cuerpos. Tal condición puede ocurrir durante la generación de corriente o descarga basada en varios factores. En algunas modalidades, se puede preferir esto antes que usar un terminal simple con el propósito de conectar a la carga, Como se discutió anteriormente.

Sin embargo, el tener los cuerpos de electrodo conectados entre sí en paralelo pudiera no ser deseable cuando se intenta crear el crecimiento progresivo del combustible descrito arriba. En su lugar, es deseable tener un (o unos pocos seleccionados) electrodo conectado al circuito externo durante la carga.

La Figura 19 muestra una modalidad similar a la Figura 16, pero con la carga acoplada en paralelo a cada uno de los cuerpos de electrodo 14a-14h del primer electrodo 14, y también al segundo electrodo 12 (que en este caso no es igual al electrodo de carga 15 y se encuentra separado por el hueco como se muestra en las Figuras 14 y 15). Así, durante la generación de corriente, el combustible en el primer electrodo 14 se oxida, generando electrones que se conducen para potenciar la carga y entonces ser conducidos al segundo electrodo 12 para la reducción del oxidante (como se discutió en más detalle arriba). La Figura 19 ilustra además esquemáticamente un suministro de energía usado con fines de carga acoplado entre el electrodo de carga 15 y el cuerpo de electrodos 14a. Como se discutió anteriormente con más detalle, el suministro de energía aplica una diferencia de potencial entre el cuerpo de electrodos terminal 14a y el electrodo de carga 15 de forma tal que el combustible se reduce y electrodeposita sobre el cuerpo de electrodos terminal 14a y la correspondiente reacción de oxidación tiene lugar en el electrodo de carga 15. Para asegurar que el crecimiento ocurra de forma progresiva a través de la pila desde el cuerpo de electrodos 14a en la dirección hacia el cuerpo de electrodos 14h, Como se discutió anteriormente, se provee uno o más aislantes de corriente 90 para aislar los otros cuerpos de electrodo 14b-14h de la corriente conectada a la fuente de energía.

Los aislantes de corriente 90 previenen que la corriente fluya sobre los cuerpos de electrodo 14a-14h, excepto cuando favorece el crecimiento progresivo del combustible durante la carga. Los aislantes de corriente 90 también aíslan los cuerpos de electrodo 14b-14h de la conexión directa con el suministro de energía, tal que la única conexión que se establece es por el crecimiento progresivo. Planteado de forma diferente, los aislantes 90 previenen que el potencial del suministro de energía se aplique directamente sobre esos cuerpos de electrodo 14b-14h vía el circuito durante la carga. Como tal, la única forma para que se aplique la corriente/potencial eléctrico sobre esos cuerpos de electrodo 14b-14h es vía el crecimiento de electrodeposición dentro de la pila, como se describió anteriormente. Los aislantes de corriente 90 pueden adoptar cualquier forma, y ningún aislante en particular puede considerarse limitativo. Por ejemplo, un aislante de corriente 90 puede ser proporcionado por uno o más diodos que se orientan para permitir que los electrones fluyan de un cuerpo de electrodo 14a-14h a la porción de circuito que comprende la carga, pero previene que cualquier flujo de corriente fluya en sentido contrario. De forma semejante, un aislante de corriente 90 puede ser un conmutador que se cierra durante la generación/descarga de energía para conectar un cuerpo de electrodos 14a-14h a la porción de circuito que comprende la carga, y que se abre durante la carga para desconectar y aislar el cuerpo de electrodos 14a-14h de ese circuito. Cualquier mecanismo de control adecuado puede proveer el control sobre la acción del conmutador entre las posiciones de apertura y cierre. Por ejemplo, un conmutador de retransmisión que se oriente hacia la posición de apertura puede usarse, con una bobina inductiva acoplada al suministro de energía que provoque el cierre del conmutador cuando comienza la carga. Más

aún, pudiera usarse un conmutador más complejo que permita la conexión individual a una pluralidad de cuerpos de electrodo 14a-14h para proveer la conexión/desconexión hacia y desde la carga, y hacia y desde cada uno de los otros. Además, los aislantes de corriente puede ser diferentes elementos, tales como un conmutador de aislante de corriente 90 en el cuerpo de electrodos 14a, y diodos de una vía en otros cuerpos de electrodo 14b-14h. El flujo de electrones se muestra como flechas discontinuas y sólidas en la Figura 19 para ilustrar la funcionalidad general del (los) aislante(s) de corriente. puede usarse cualquier otro componente eléctrico adecuado que ofrezca tal aislamiento .

Además, la configuración de la Figura 19 puede alterarse para trabajar con cualquier otra alternativa de las modalidades descrita en la presente, o cualesquiera otras modalidades dentro del alcance de la invención. Por ejemplo, si otro cuerpo de electrodos (por ejemplo, el cuerpo 14h) se usa como cuerpo de electrodos terminal durante la carga, entonces el suministro de energía puede acoplarse a aquel cuerpo de electrodos y se puede usar uno o más aislantes de corriente durante la carga para aislar el cuerpo de electrodos del circuito que comprende la carga y otros cuerpos de electrodo.

La Figura 20 muestra una modalidad donde el segundo electrodo 12 también es el electrodo de carga (por tanto, se han etiquetado ambos como 12 y 15 en la Figura). Así, el segundo electrodo 12 funciona como el cátodo durante la generación/descarga de energía, y como el ánodo durante la carga, como se describió anteriormente. En la Figura 20, la carga se acopla en paralelo a cada uno de los cuerpos de electrodo 14a-14h del primer electrodo 14, y también al segundo electrodo 12. Así, durante la generación de corriente, el combustible sobre el primer electrodo 14 se oxida, generando electrones que se conducen para potenciar la carga y entonces son conducidos al segundo electrodo 12 para la reducción del oxidante (como se discutió con más detalle anteriormente). La Figura 20 ilustra además esquemáticamente un suministro de energía usado con propósitos de carga acoplado entre el segundo electrodo 12 y el cuerpo de electrodos terminal 14a . Como se discutió anteriormente con más detalles, el suministro de energía aplica una diferencia de potencial entre el cuerpo de electrodos terminal 14a y el segundo electrodo 12 tal que el combustible se reduce y electrodeposita sobre el cuerpo de electrodos terminal 14a, y la correspondiente reacción de oxidación tiene lugar en el segundo electrodo 12 (funcionando como electrodo de carga). Para asegurar que ocurra el crecimiento de una manera progresiva a través de la pila del cuerpo de electrodos 14a en la dirección hacia el cuerpo de electrodos 14h Como se discutió anteriormente, se provee uno o más aislantes de corriente 90 para aislar los otros cuerpos de electrodo 14b-14h del circuito conectado al suministro de energía. También, uno o más, en este caso un par, de segundos aislantes de corriente 92 opcionales son provistos para aislar el suministro de energía de los electrodos 12, 14 y 15 durante la generación de energía. Se provee un tercer aislante de corriente opcional para aislar el segundo electrodo 12 y el suministro de energía del circuito que comprende la carga y los otros cuerpos de electrodos 14a-14h durante la carga.

Similar al aislante de corriente en la Figura 19, los aislantes de corriente 90 en la Figura 20 previenen que la corriente fluya directamente entre los otros cuerpos de electrodo 14b-14h y el suministro de energía vía el circuito durante la carga, y también entre los cuerpos de electrodo, excepto cuando es permitido por el crecimiento progresivo del combustible. Dicho de otra forma, el aislante 90 previene que el potencial de suministro de energía se aplique directamente a esos cuerpos de electrodo 14b-14h a través del circuito durante la carga. Así, la corriente/potencial eléctrico solamente se aplica a los cuerpos de electrodo 14b-14h a través del el crecimiento de la electrodeposición dentro de la pila como se describió anteriormente. Preferiblemente, el aislante de corriente 90 en la Figura 20 es un conmutador que se mueve entre las posiciones abierta y cerrada, dado que un diodo no podría proveer una función de aislamiento en el diseño ilustrado. Igualmente, el segundo aislante de corriente 92 evita que la corriente que fluya entre los electrodos y el suministro de energía durante la generación de energía, pero también permite que la corriente fluya desde el suministro de energía durante la carga; y el tercer aislante de corriente 94 evita que la corriente fluya entre el segundo electrodo y la porción de circuito que comprende la carga y otros cuerpos de electrodo 14a-14h durante la carga, pero permite que la corriente fluya desde la carga al segundo electrodo 12 durante la generación de energía. Estos segundo y tercer aislantes de corriente pueden omitirse en algunos sistemas. Como tal, la única forma de que se aplica la corriente/potencial eléctrico a esos cuerpos de electrodo 14b-14h es vía el crecimiento de la electrodeposición dentro de la pila como se describió anteriormente. Los aislantes de corriente pueden adoptar cualquier forma, incluyendo las mencionadas arriba, y ningún aislante en particular debe ser considerado como limitativo.

Es posible además que en cualquiera de las modalidades de la invención se aplique el potencial catódico simultáneamente a todos los cuerpos de electrodos del ánodo, más que a solo uno para producir un crecimiento progresivo cuerpo-a-cuerpo. El crecimiento progresivo que emana de una terminal es ventajoso porque provee mayor densidad. Específicamente, el crecimiento en los cuerpos de electrodo previamente conectados continua a medida que cada cuerpo subsiguiente es conectado por el crecimiento que progresa. Sin embargo, el crecimiento progresivo toma más tiempo que cuando se aplica el potencial catódico a múltiples cuerpos de electrodo simultáneamente. Con todos los cuerpos de electrodos sometidos al mismo potencial, el crecimiento solo ocurrirá hasta que ocurra un corto circuito entre el electrodo de carga 12/15 y el cuerpo de electrodos próximo al mismo. Así, es posible tener de esta manera un crecimiento más rápido, pero menos denso, que pueda ser más sensible a ciertas necesidades de recarga.

Las siguientes modalidades ilustradas se proporcionan solo para ilustrar los principios estructurales y funcionales de la presente invención y no pretenden ser limitativas. Así, se intenta que la presente invención abarque todas las modificaciones, sustituciones, alteraciones, and equivalencias dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones anexadas.

5

REIVINDICACIONES

1. Un método para cargar una celda electroquímica, en que la celda comprende:
- 5 un primer electrodo;
un segundo electrodo separado del primer electrodo;
un medio iónicamente conductor que comunica los electrodos, el medio iónicamente conductor comprende iones de combustible reducible;
- 10 **caracterizado porque:**
- la celda comprende además:
- 15 un electrodo de carga separado del primer electrodo, el electrodo de carga es seleccionado del grupo que consiste de (a) el segundo electrodo, y (b) un tercer electrodo;
- en donde:
- 20 el primer electrodo comprende una serie de cuerpos de electrodo permeables ordenados en una relación espaciada;
el método comprende las etapas de:
- 25 i. aplicar una corriente eléctrica entre el electrodo de carga y al menos uno de los cuerpos de electrodos permeables con el electrodo de carga que funciona como un ánodo y al menos un cuerpo de electrodos permeables que funciona como un cátodo, de manera que los iones de combustible reducible se reducen y electrodepositan como combustible en forma oxidable sobre al menos un cuerpo de electrodos permeables;
ii. dicha electrodeposición provoca el crecimiento del combustible entre los cuerpos de electrodos permeables de manera que el combustible electrodepositado establece una conexión eléctrica entre los cuerpos de electrodos permeables; y
iii. eliminar que la corriente eléctrica para discontinuar la carga.
- 30 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los iones de combustible son reducibles y el combustible electrodepositado es combustible de metal electrodepositado.
- 35 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 2, en donde durante dicha carga de la celda electroquímica:
- 40 la corriente eléctrica se aplica entre un terminal de los cuerpos de electrodos permeables con el electrodo de carga que funciona como el ánodo y el cuerpo de electrodos terminal que funciona como el cátodo, de manera que los iones del combustible de metal reducible se reducen y electrodepositan como combustible de metal en forma oxidable sobre el cuerpo de electrodos permeables terminal;
- 45 dicha electrodeposición causa el crecimiento del combustible de metal entre los cuerpos de electrodos permeables de manera que el combustible de metal electrodepositado establece una conexión eléctrica entre el cuerpo de electrodos terminal y cada cuerpo de electrodos permeables subsiguiente donde dicha reducción y deposición ocurren sobre cada cuerpo de electrodos permeables subsiguiente al establecerse dicha conexión eléctrica.
- 50 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el medio iónicamente conductor es un electrolito, en donde durante dicha carga de la celda electroquímica el electrolito fluye a lo largo de una trayectoria de flujo a través de los cuerpos de electrodos permeables, y dicha electrodeposición causa el crecimiento del combustible del metal en una morfología permeable al flujo.
- 55 5. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el cuerpo de electrodos permeables terminal es el cuerpo de electrodos próximo al electrodo de carga.
6. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el cuerpo de electrodos permeables terminal es el cuerpo de electrodos distal del electrodo de carga.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el cuerpo de electrodos permeables terminal es un cuerpo de electrodos intermedio entre los cuerpos de electrodo próximos y distal del electrodo de carga.

8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en donde dicho crecimiento del combustible de metal se selecciona del grupo que consiste de crecimiento morfológico ramificado denso y crecimiento dendrítico.
- 5 9. Un método para operar una celda electroquímica, el método comprende, cargar una celda electromecánica de acuerdo con el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y generar corriente eléctrica usando la celda electroquímica oxidando el combustible sobre los cuerpos de electrodo permeables del primer electrodo que funciona como ánodo y reduciendo un oxidante en el segundo electrodo que funciona como un cátodo donde los electrones se generan del primer electrodo al segundo electrodo a través de una carga, y los iones de combustible oxidado y los iones de oxidante reducido reaccionan para formar un subproducto.
- 10 10. Una celda electroquímica que comprende:
- 15 un primer electrodo;
un segundo electrodo separado del primer electrodo;
un medio iónicamente conductor que comunica los electrodos, el medio iónicamente conductor comprende iones de combustible reducible;
- 20 **caracterizado porque:**
la celda comprende además:
- 25 un electrodo de carga separado del primer electrodo, el electrodo de carga es seleccionado del grupo que consiste de (a) el segundo electrodo, y (b) un tercer electrodo;
- 30 en donde:
el primer electrodo comprende una serie de cuerpos de electrodo permeables ordenados en la relación espaciada;
la relación espaciada de dichos cuerpos de electrodos permeables del primer electrodo permite que se aplique una corriente eléctrica entre el electrodo de carga y al menos uno de los cuerpos de ánodos permeables;
el electrodo de carga se configura para funcionar como un ánodo y al menos un cuerpo de electrodos permeables se configura para funcionar como un cátodo;
35 la serie de cuerpos de electrodos permeables se arregla para permitir que los iones de combustible reducible se reduzcan y se electrodepositen como combustible en forma oxidable sobre al menos un cuerpo de electrodos permeables, y causar el crecimiento del combustible sobre los cuerpos de electrodos permeables de manera que el combustible electrodepositado establezca una conexión eléctrica entre los cuerpos de electrodos permeables.
- 40 11. Una celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende además un soporte al que se fijan los cuerpos permeables del primer electrodo en una cavidad de un soporte de ánodo, el medio iónicamente conductor está en la cavidad y el segundo electrodo evita que el medio iónicamente conductor fluya a través del mismo.
- 45 12. Una celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el segundo electrodo es un electrodo de aire reducir el oxígeno durante la descarga.
- 50 13. Una celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el primer electrodo tiene el combustible electrodepositado sobre el mismo y el combustible es un metal para la oxidación durante la descarga.
14. Una celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el metal se selecciona del grupo que consiste de zinc, hierro, aluminio y magnesio.
15. Una celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 13, en donde una entrada y una salida se comunican con la cavidad para permitir que el medio iónicamente conductor fluya a través de la misma.
- 55 16. Una celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el medio iónicamente conductor es una solución acuosa.
17. Una celda electroquímica de acuerdo con la reivindicación 10, en donde la solución acuosa es alcalina.

- 5
18. Una celda electroquímica de acuerdo con las reivindicaciones 10 o 13, en donde el electrodo de carga está separado del segundo electrodo.
19. Una celda electroquímica de acuerdo con las reivindicaciones 10 o 13, en donde el electrodo de carga es el segundo electrodo.
- 10
20. Una celda electroquímica de acuerdo con las reivindicación 10 o 13, en donde los cuerpos de electrodos están acoplados en paralelo uno con otro y a la carga, y en donde al menos un aislante de corriente está conectado entre el cuerpo de electrodos terminal y los otros cuerpos de electrodo y la carga, en donde dicho al menos un aislante de corriente previene la conducción de corriente eléctrica aplicada al cuerpo de electrodos terminal durante la carga a otros cuerpos de electrodos, y en donde dicho al menos un aislante de corriente permite la conducción de la corriente eléctrica desde el cuerpo de electrodos terminal a la carga cuando se usa la celda electroquímica.
- 15
21. Una celda electroquímica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10, 13 o 18, que comprende además separadores inertes no conductores para mantener la separación y el aislamiento eléctrico entre los cuerpos de electrodo permeables.

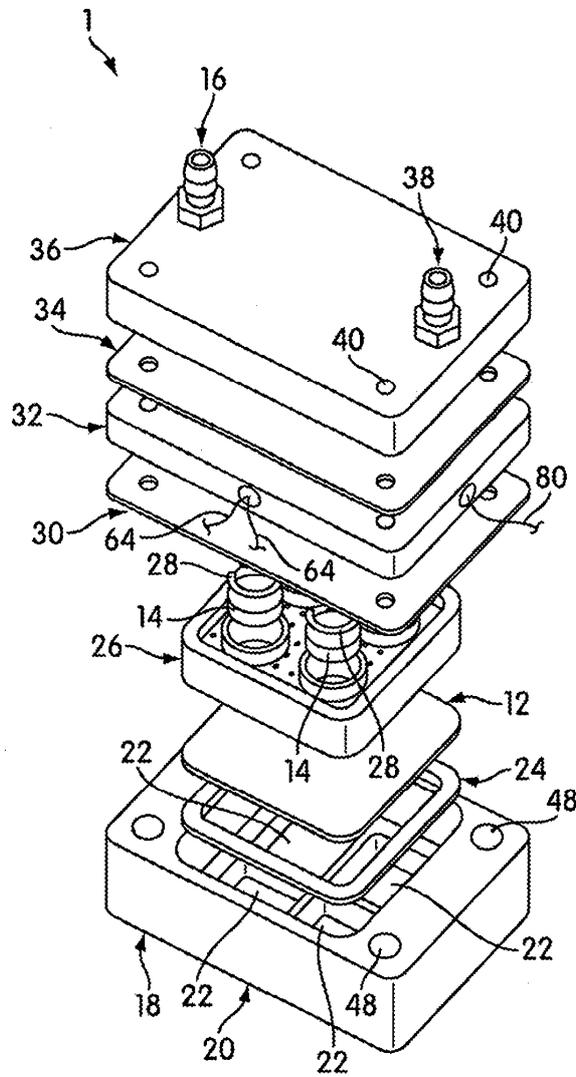


FIG. 1

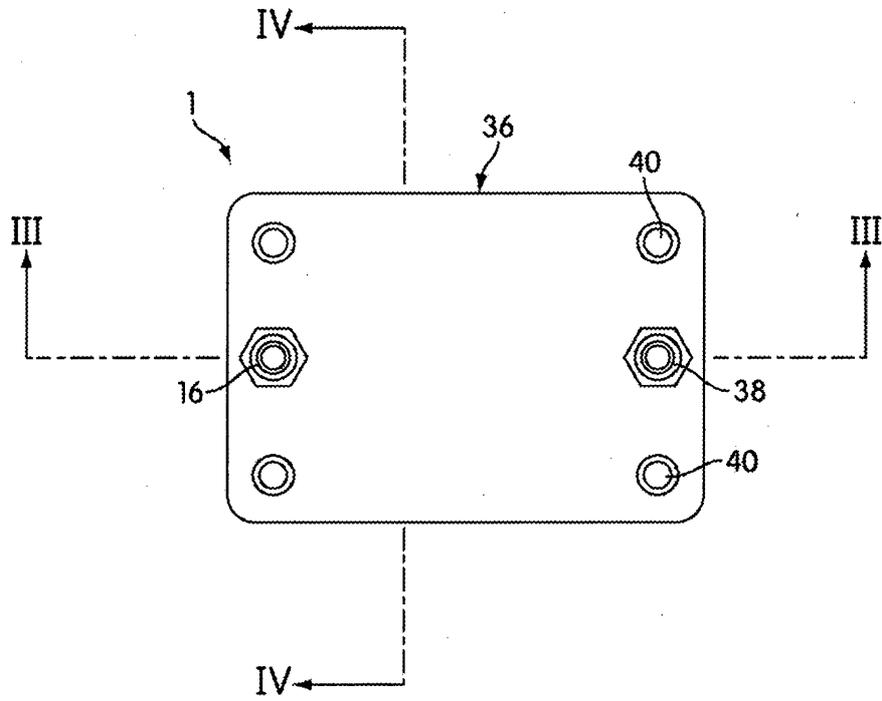


FIG. 2

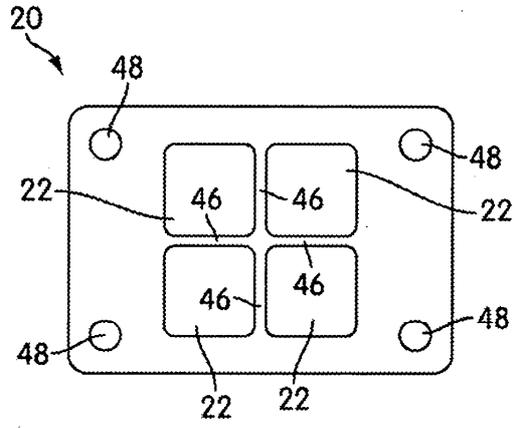


FIG. 5

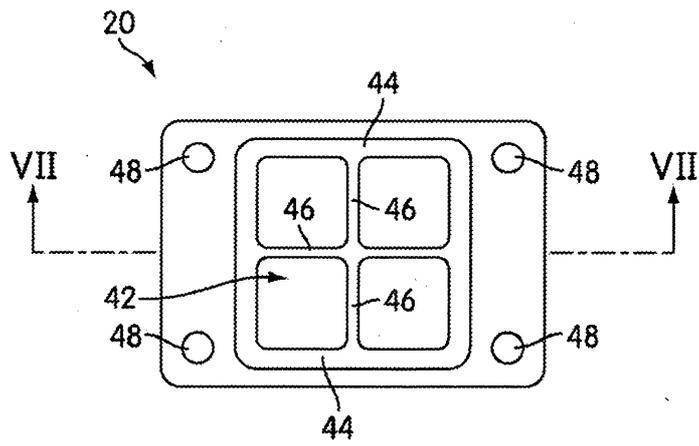


FIG. 6

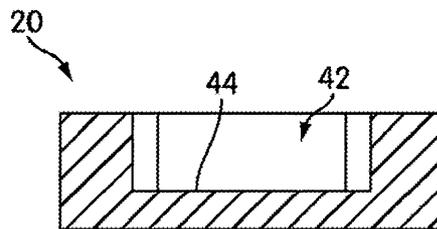


FIG. 7

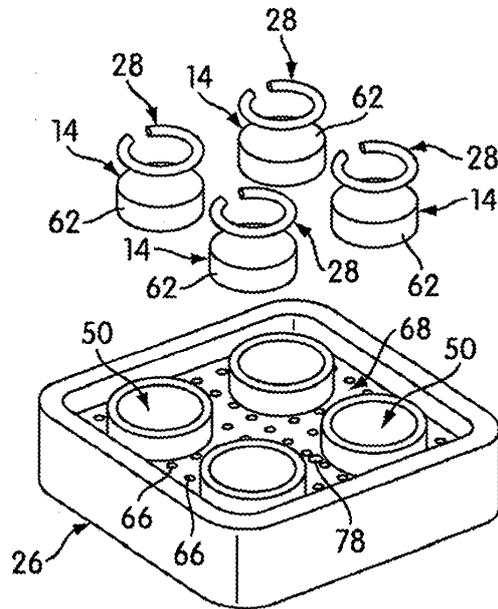


FIG. 8

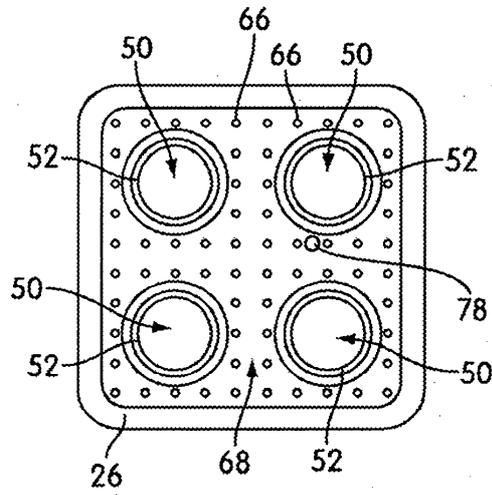


FIG. 9

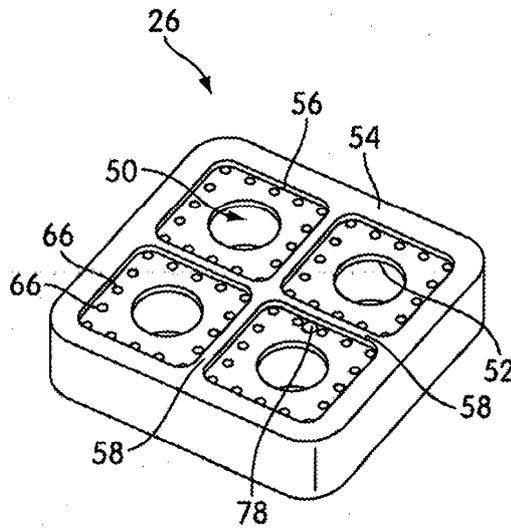


FIG. 10

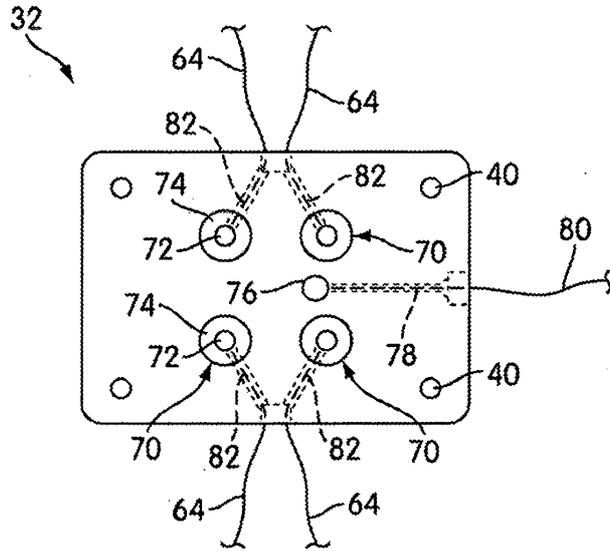


FIG. 11

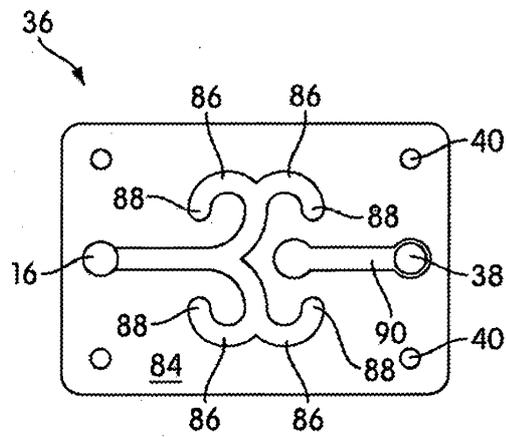


FIG. 12

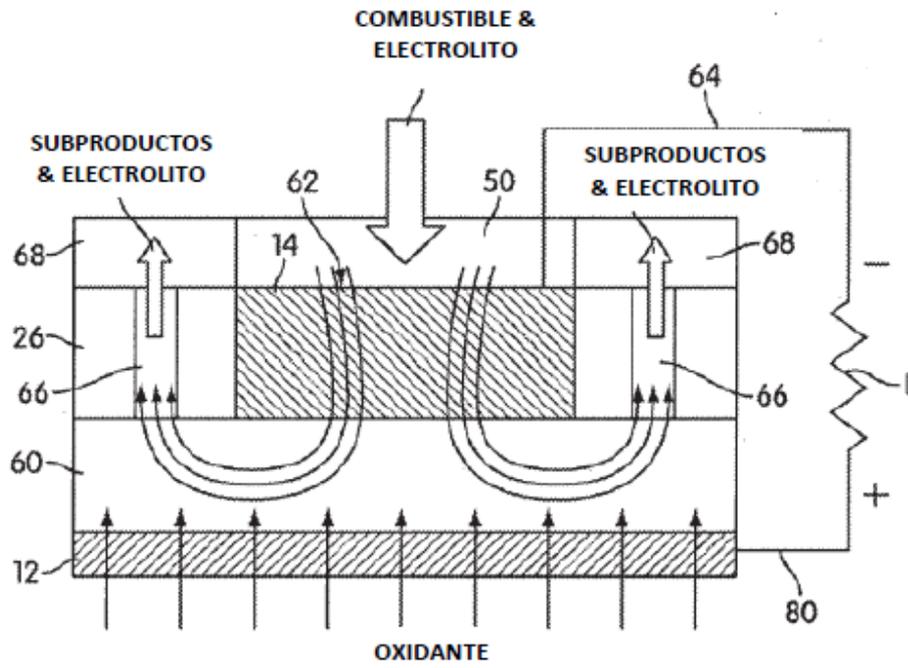
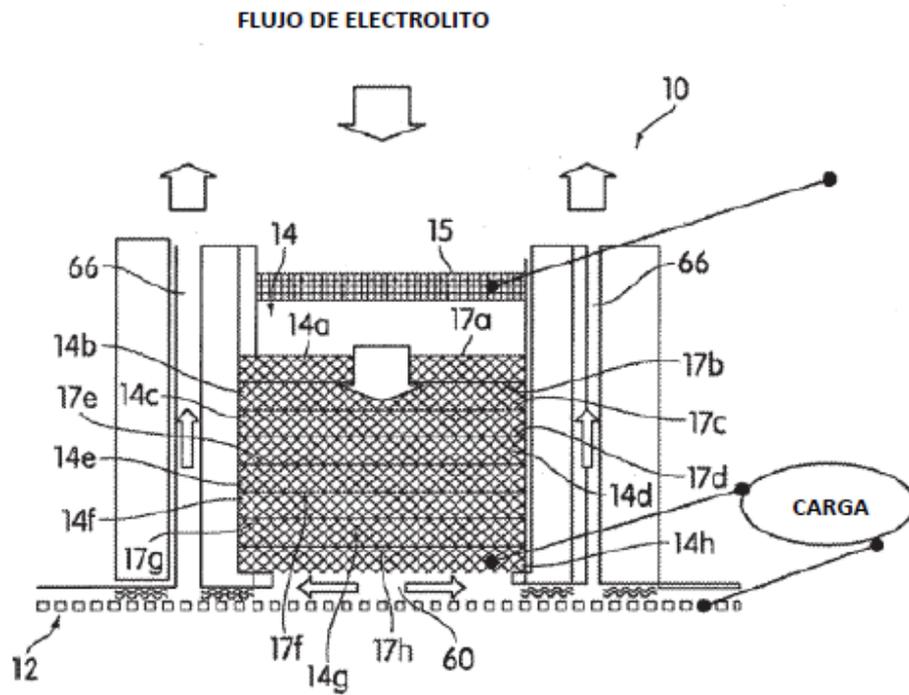


FIG. 13



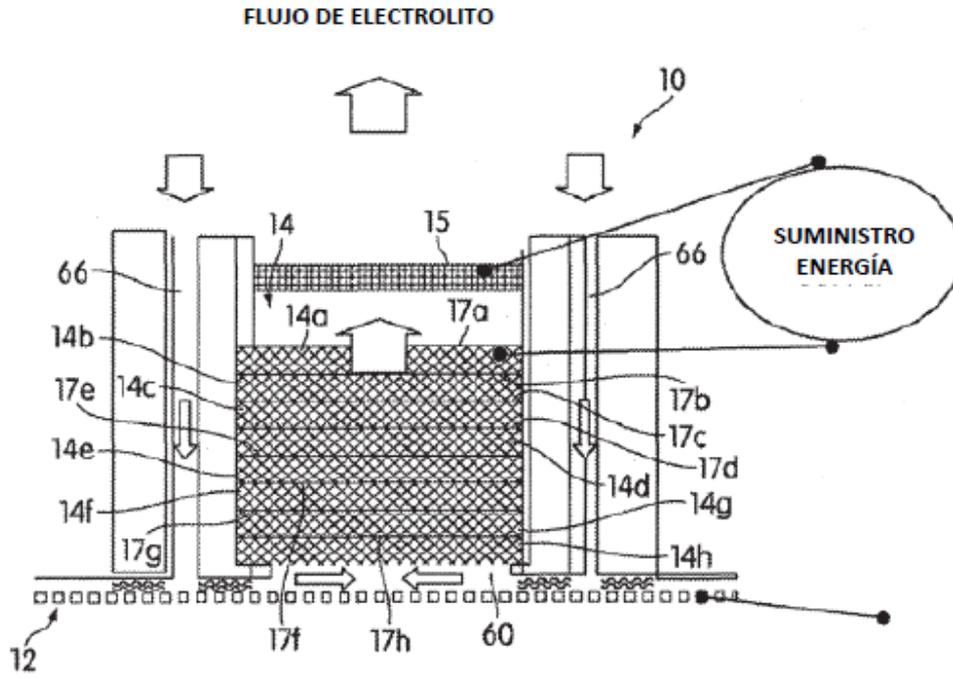


FIG. 15

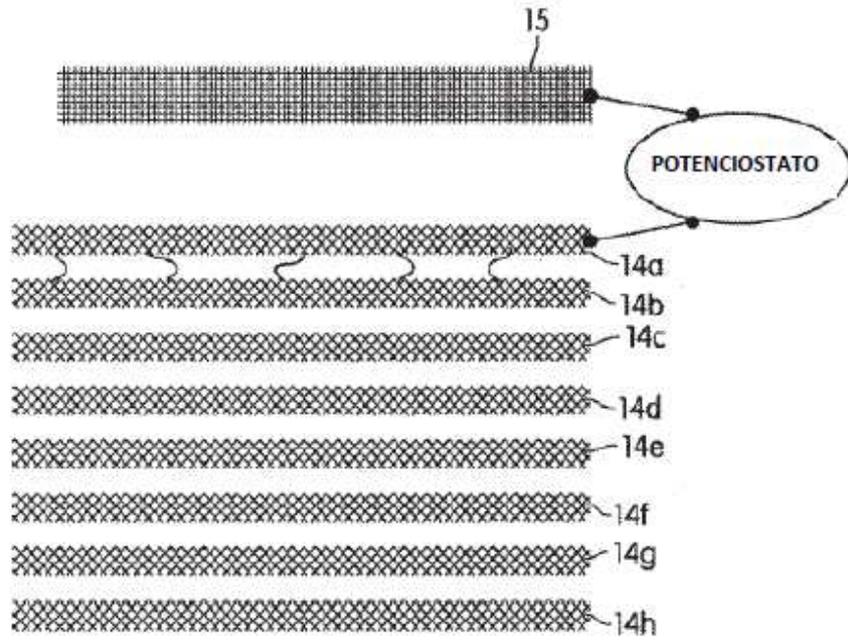


FIG. 16

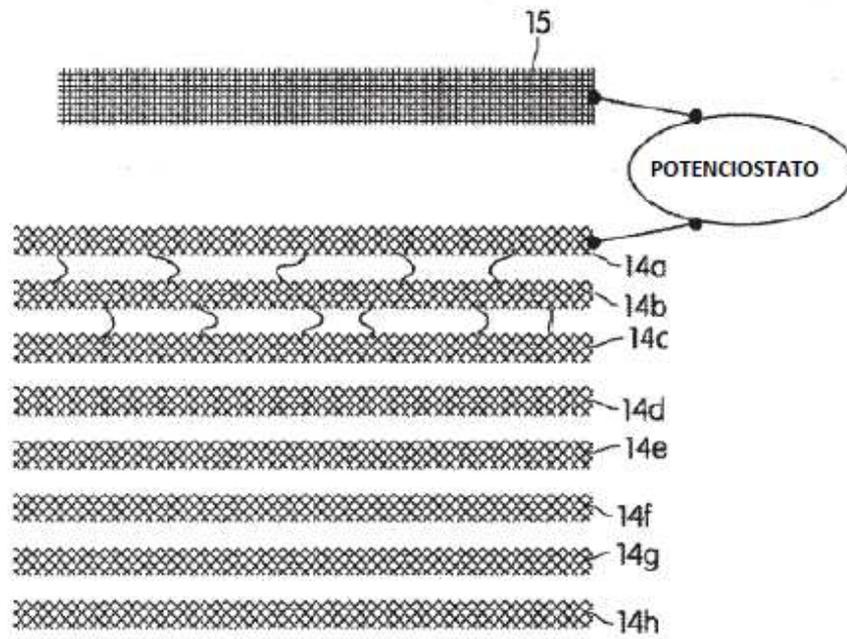


FIG. 17

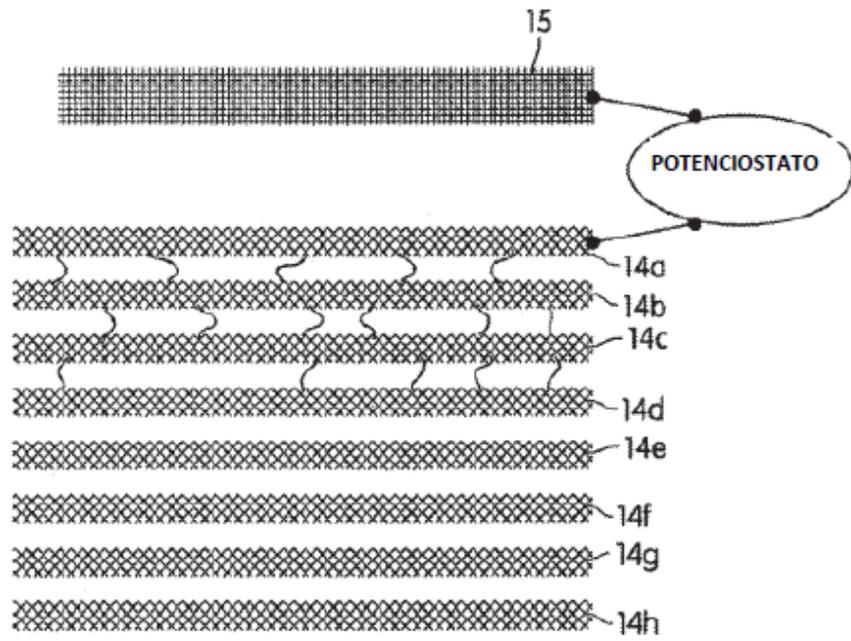


FIG. 18

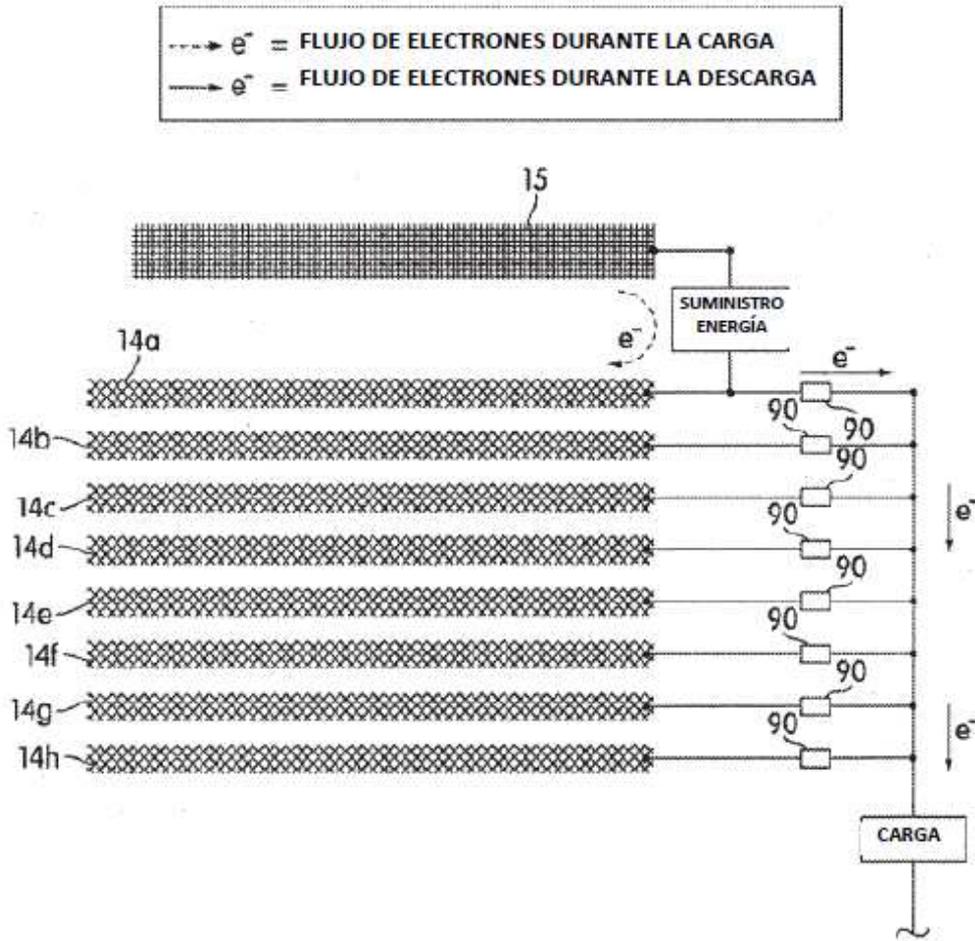


FIG. 19

- - - e^- = FLUJO DE ELECTRONES DURANTE LA CARGA
 - e^- = FLUJO DE ELECTRONES DURANTE LA DESCARGA

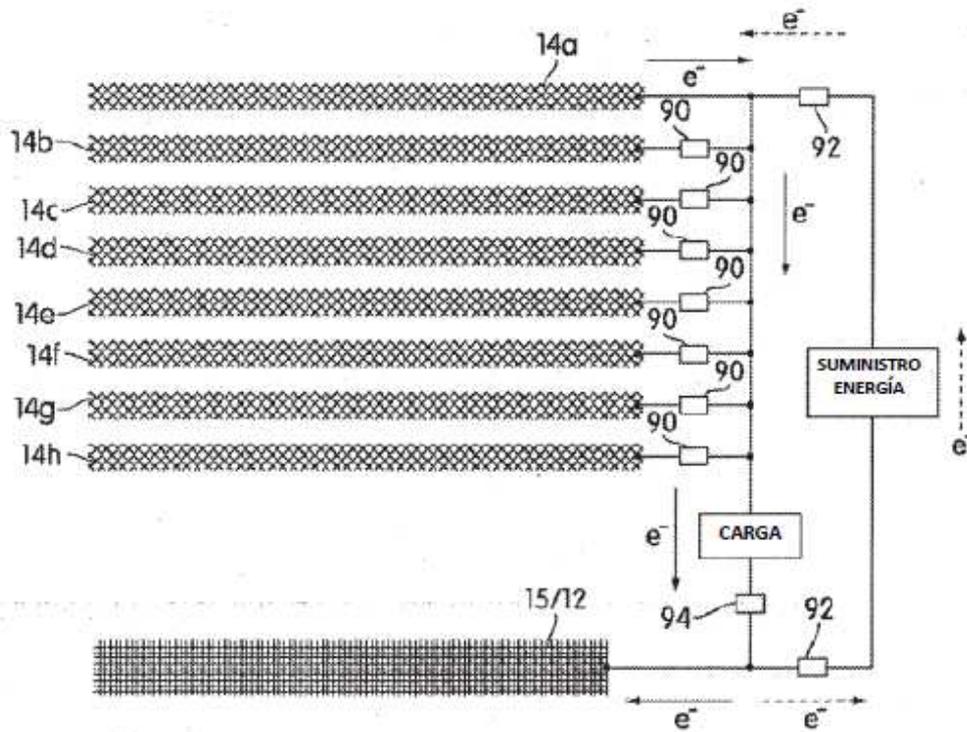


FIG. 20